PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1913. Redaktionsschluß für No. 17 am 16. August 1913. 14. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Madelung, Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös. S. 729.

M. Born u. R. Courant, Zur Theorie des Eötvösschen Gesetzes. S. 731.

J. Elster u. H. Geitel, Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom an Alkalimetallzellen. S. 741.

O. Hahn u. L. Meitner, Zur Frage nach der komplexen Natur des Radioaktiniums und der Stellung des Aktiniums im periodischen System. S. 752.

O. Hahn u. L. Meitner, Über das Uran X_2. S. 758.

W. Sorkau, Zur Turbulenzreibung des Wassers. S. 759.

F. A. Lindemann u. F. Schwers, Eine neue Methode zur Messung von wahren spezifischen Wärmen. S. 766.

J. Stark, Elektronisierung und Ionisierung von Kanalstrahlen. S. 768.

J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. S. 770.

J. Stark, Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar. S. 779.

A. Afanassieff u. D. Roschdestwensky, Die Woodsche Methode zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten in Spektren. S. 780.

G. Wulff u. N. Uspenski, Über die Beschaffenheit der Maxima bei der Interferenz der X-Strahlen. S. 783.

G. Wulff u. N. Uspenski, Über die Interferenz der Röntgenstrahlen. S. 785.

E. Wagner, Zur Demonstration der Polarisation der Röntgenstrahlen. S. 787.

Besprechungen:

H. Bieri, Lehrbuch der Physik. S. 788.

H. Böttger, Physik. I. S. 789.

F. Poske, Unterstufe der Naturlehre. Ausg. A. S. 789.

F. Hoppe, Sammlung elektrotechnischer Lehrhefte. Heft 5 u. 10. S. 789.

H. Zipp, Grundzüge der Elektrotechnik. I. S. 790.

K. Hohage, Kurzer Leitfaden der Elektrotechnik. S. 790.

G. Benischke, Die Grundgesetze der Wechselstromtechnik. S. 790.

I. Herrmann, Elektrotechnik. III. S. 790.

W. Frommel, Radioaktivität. S. 791.

S. Valentiner, Vectoranalysis. S. 791.

G. Mahler, Physikalische Formelsammlung. S. 791.

A. Nippoldt, Erdmagnetismus, Erdstrom und Polarlicht. S. 791.

E. Buchwald, Einführung in die Kristalloptik. S. 791.

G. Bakker, Théorie de la couche capillaire plane des corps purs. S. 791.

E. Simonson, Der Organismus als kalorische Maschine und der zweite Hauptsatz. S. 792.

Berichtigungen. S. 792.

Tagesereignisse. S. 792.

Personalien. S. 792.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös.

Von E. Madelung.

Das Gesetz von Eötvös liefert uns eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung α einer Flüssigkeit, ihrem Molekularvolumen $V_0 = \frac{M}{D}$ (Molekulargewicht/Dichte) und der Temperatur T in der Form

$$\alpha \cdot V_0^{2/3} = K(T' - T).$$

Die Temperatur T' ist für jede Flüssigkeit charakteristisch, und zwar nahe gleich der kritischen; die Konstante K ist universell und im Mittel zu 2,12 gefunden worden.

Das Gesetz ist ein empirisches. Es wurde von Eötvös im Jahre 1886 auf Grund von Messungen aufgestellt. Versuche, es zu begründen, sind mehrfach gemacht worden. Im Gegensatz zu diesen, die von der Betrachtung der Flüssigkeit als eines Kontinuums mit einer hypothetischen Oberflächenschicht ausgehen, soll im vorliegenden eine Begründung auf molekulartheoretischer Grundlage gegeben werden.

Um die Oberflächenspannung in Rechnung zu setzen, wählte ich einen bestimmten Fall der Deformation einer Flüssigkeitsoberfläche, nämlich den folgenden:

Eine Flüssigkeitslamelle (Seifenhaut) der Länge 2 cm und Breite 1 cm ziehe sich isotherm zusammen auf 1×1 cm. Die hierbei von der Oberflächenspannung geleistete Arbeit ist dann $= 2\alpha$.

Das gleiche wird erreicht, wenn die Lamelle in zwei gleiche Hälften geschnitten wird und diese mit ihren Flächen zur Vereinigung gebracht werden. Die Energie 2α ist also auch diejenige, die bei der Vereinigung zweier Flüssigkeitsoberflächen der Größe 1 cm² frei wird.

Molekulartheoretisch betrachtet werden in diesem Falle zwei wesentlich verschiedene Arbeiten geleistet,

1. diejenige der Molekularkräfte, indem die Moleküle der beiden Oberflächen (und eventuell auch noch die dahinterliegenden Schichten) bis zu einer gewissen Normalentfernung sich nähern,

2. diejenige, die erforderlich ist, um den Schwingungszustand (Wärmeenergie) der bisher in den Oberflächen liegenden Moleküle in den Zustand isotherm überzuführen, den sie nach der Vereinigung der Oberflächen nunmehr als normale Innenmoleküle besitzen werden.

Es ist denkbar, daß bei diesem Vorgang auch die Anordnung und Dichte der Oberfläche geändert wird, und daß dieser Änderung eine

Arbeit entspricht. Hierüber läßt sich aber gar nichts aussagen; auch ist tatsächlich eine derartige Annahme für die Ableitung des Gesetzes nicht erforderlich, also auch kaum wahrscheinlich.

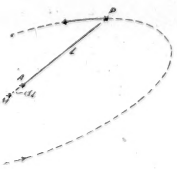
Auch bezüglich der Größe des ersten Teils der zu leistenden Arbeit ist nichts Bestimmteres auszusagen, weil wir keine Kenntnisse von der Form der Molekularkräfte haben. Daß sie von der Temperatur abhängt, erscheint nicht wahrscheinlich. Sie soll für jede Substanz als konstante Größe betrachtet werden.

Anders der zweite Teil. Nach den Grundlagen der kinetischen Wärmetheorie haben alle Freiheitsgrade eines im Wärmegleichgewicht befindlichen Systems die gleiche Energie. Es muß also die Schwingungsenergie eines einzelnen Oberflächenmoleküls gleich der eines Innenmoleküls sein. Da nun aber die Zahl der Nachbarn des letzteren größer ist, und infolgedessen auch die Stärke der auf es wirkenden Direktionskraft nach seiner Gleichgewichtslage, muß die Amplitude der Oberflächenmolekülschwingungen größer sein.

Statt Amplitude will ich, da ja die Schwingungen in drei Dimensionen erfolgen, das Wort „Schwingungsvolumen" setzen. Die gesuchte Arbeit ist also die, das Schwingungsvolumen des Moleküls isotherm entsprechend den stärkeren Direktionskräften zu komprimieren.

Wie groß diese letztere Arbeit ist, kann man z. B. nach dem Virialsatz leicht angeben. Ebenso einfach finden wir sie durch die folgende Betrachtung:

Wir denken uns ein Modell, in dem die Kraft, die das Molekül nach seiner Gleichgewichtslage treibt, ersetzt sei durch eine elastische Schnur, die das Molekül im Punkt P (Fig. 1) mit der Kraft $K = D \cdot l$ nach dem



Punkt M zieht. P beschreibt dann eine Ellipse um M.

Wir können nun die Direktionskraft D dadurch im Verhältnis $\frac{dD}{D}$ verstärken, daß wir die Schnur verkürzen, indem wir sie im Punkt A im Abstand $dl = l \cdot \frac{dD}{D}$ von M ergreifen und A nach M führen. Die erforderliche Arbeit dE ist

$$dE = K \cdot dl = D \cdot l \cdot l \cdot \frac{dD}{D}.$$

Nun ist $\frac{Dl^2}{2}$ die potentielle Energie des Punktes $P = U$, also ist

$$dE = 2U \cdot \frac{dD}{D};$$

dE ist hiernach ebenso wie U abhängig von der Schwingungsphase. Sein Mittelwert aber, auf den es allein ankommt, wird $= 2\overline{U} \cdot \frac{dD}{D}$.

Ändere ich nun die Direktionskraft isotherm im Verhältnis $\frac{D_1}{D_2}$, so heißt das, ich soll bei konstantem $\overline{U}$ diesen Vorgang vielfach wiederholen und finde die im ganzen geleistete Arbeit

$$E = 2\overline{U} \int_{D_1}^{D_2} \frac{dD}{D} = 2\overline{U} \cdot \ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right).$$

Auf das Molekül angewandt ist

$$\overline{U} = T \cdot 2{,}015 \cdot 10^{-16} \text{ erg } ^1).$$

Eine Schwierigkeit für die Anwendung dieser Rechnung auf unser Problem liegt nun in der Frage: Wieviel Moleküle pro cm² hat man als Oberflächenmoleküle zu betrachten? und in welchem Verhältnis ändert sich die Zahl der Nachbarn?

Zunächst kann diese Frage scheinbar überhaupt nicht beantwortet werden. Wenn nämlich die Moleküle vollkommen ungeordnet liegen und ich lege durch sie eine beliebige Ebene und betrachte diese als eine Oberfläche, so liegen nur verschwindend wenige wirklich in ihr selbst, und es ist unmöglich, anzugeben, bis zu welcher Tiefe man die Oberflächenschicht rechnen darf.

Nun scheinen mir aber zwei Annahmen möglich und führen auch zum richtigen Resultat:

1. daß die Molekularkräfte nur bis zu den nächsten Nachbarn reichen,

2. daß die Anordnung der Moleküle auch in Flüssigkeiten innerhalb kleiner (wahrscheinlich dauernd wechselnder) Bereiche durch Raumgitter darstellbar ist.

Unter diesen Annahmen wird die Zahl der Oberflächenmoleküle pro cm², wenn die pro cm³ $= N$ ist,

bei kubischem Gitter

$$= N^{2/3}$$

bzw. bei Kugelhaufenanordnung

$$= N^{2/3} \cdot 0{,}92 \quad \left(0{,}92 = \frac{\sqrt[3]{4}}{\sqrt[3]{3}}\right),$$

1) Eventuell mit einer aus der Quantentheorie folgenden Modifikation.

wo

$$N = \frac{6{,}175 \cdot 10^{23}}{V_0}.$$

Unter diesen Voraussetzungen ist dann auch der Quotient $\frac{D_1}{D_2}$ sofort angebbar. Wir dürfen ihn gleich dem Verhältnis der Zahl der Nachbarmoleküle bei Innenmolekülen bzw. Oberflächenmolekülen setzen, also beim kubischen Gitter $= \frac{6}{5}$, beim Kugelhaufen $= \frac{12}{9} = \frac{4}{3}$.

Somit wird der zweite Teil der bei der Vereinigung der zwei Oberflächen von je 1 cm² zu leistenden Arbeit

$$A = 2\alpha - 2\alpha_0 = -2 \cdot 2 \cdot 2{,}015 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot \left(\frac{6{,}175 \cdot 10^{23}}{V_0}\right)^{2/3} \cdot \begin{cases} \ln 6/5 \\ \text{bzw. } 0{,}92 \cdot \ln 4/3 \end{cases}$$

$$\alpha \cdot V_0^{1/3} = \text{const} - T \cdot 2 \cdot 2{,}015 \cdot 0{,}726 \cdot \begin{cases} 0{,}248 \\ \text{bzw. } 0{,}265 \end{cases}$$

$$= \text{const} - T \cdot \begin{cases} 0{,}725 \\ \text{bzw. } 0{,}838 \end{cases}.$$

In der Form stimmt also der so gefundene Ausdruck mit der Erfahrung überein. Die Zahlenkonstante allerdings ist nur in der Größenordnung richtig. Es ist dies aber in der Abschätzung der Zahl der Oberflächenmoleküle leicht begründet. Würde man nämlich den Bereich der Molekularkräfte nur wenig weiter als bis zu den nächsten Nachbarn annehmen, so daß z. B. auch die in doppelter Entfernung befindlichen einen (wenn auch kleinen) Anteil an den Direktionskräften nehmen, so würde sowohl $\frac{D_1}{D_2}$ wie auch die Zahl der zu betrachtenden Moleküle steigen und der noch fehlende Faktor 3 leicht erreicht werden.

Auch eine andere Wahl des Raumgitters könnte die Zahlenkonstante ändern. So würde das kürzlich von Nernst angegebene Modell für den atomistischen Aufbau des Diamanten zu $\frac{D_1}{D_2} = 2$ führen, und somit die Konstante auf den Wert 2,03 bringen, der der Erfahrung ziemlich nahe liegt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die vereinfachte Annahme, daß die Moleküle einzeln gegen ihre ruhenden Nachbarn schwingen, durch eine allgemeinere Theorie, die sämtliche möglichen Schwingungsformen berücksichtigt, ersetzt werden könnte.

(Eingegangen 2. Juli 1913.)

Zur Theorie des Eötvösschen Gesetzes.

Von M. Born und R. Courant.

Einleitung.

In seiner vorstehenden Arbeit „Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös“ hat Herr Madelung den Gedanken ausgesprochen, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, die durch das Gesetz von Eötvös formuliert wird, sich dadurch theoretisch erklären lasse, daß man den Satz der statistischen Mechanik von der Gleichverteilung der Energie auf die Schwingungen der Oberflächenmoleküle der Flüssigkeiten anwendet. Unter Heranziehung plausibler Hypothesen über die Anzahl der in der Oberflächenschicht befindlichen Moleküle und der Art ihrer Schwingungen konnte er in der Tat eine Formel von der Gestalt der Eötvösschen ableiten und zu einer Abschätzung der Eötvösschen Konstanten gelangen.

Durch diese Betrachtungen, die Herr Madelung schon vor einiger Zeit in der Göttinger Physikalischen Gesellschaft vortrug, wurde der eine von uns auf den Gedanken gebracht, daß dieselben Methoden, die er in Gemeinschaft mit Th. v. Kármán und die zu gleicher Zeit P. Debye zur Aufstellung des Gesetzes der spezifischen Wärmen fester Körper angewandt hatte, auch bei dem Problem der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zum Ziele führen könnten. Die sodann von uns gemeinschaftlich durchgeführte Arbeit hat in der Tat ergeben, daß dieser Weg gangbar ist.

Die Theorie vom Energieinhalte der festen Körper beruht auf der von Einstein zuerst ausgesprochenen Idee, daß die schwingenden Moleküle des Körpers im Mittel dieselbe Energie besitzen wie ein Planckscher Resonator. In der ursprünglichen Form, wobei die einzelnen Moleküle selbst als unabhängig voneinander mit ein und derselben Frequenz schwingend angenommen werden, war diese Theorie nicht hinreichend zur Darstellung der Beobachtungen. Vielmehr muß man den Umstand in Rechnung ziehen, daß die Moleküle einander beeinflussen, woraus das Vorhandensein von einer ungeheuren Anzahl möglicher Schwingungsfrequenzen hervorgeht; die Eigenschwingungen des gesamten Systems, nicht die einzelnen Moleküle, sind mit den Planckschen Resonatoren zu identifizieren. Die gesamte thermische Energie erhält man, indem man jeder Eigenschwingung die ihrer Frequenz nach Planck entsprechende Energie zuschreibt und über alle vorhandenen Frequenzen summiert. In derselben Weise kann man auch

zur Aufstellung der Zustandsgleichung[1]) der festen Körper gelangen, wobei man nur an Stelle der Energie die freie Energie berechnen muß. Der Unterschied zwischen der Auffassung von Debye einerseits, Born und v. Kármán andrerseits liegt nur darin, wie die Eigenschwingungen des Molekülsystems näherungsweise berechnet werden. Debye approximiert den Körper durch ein Kontinuum, Born und v. Kármán durch ein unendlich ausgedehntes Molekülgitter; mit Rücksicht darauf, daß das wirkliche, aus N Molekülen bestehende System $3N$ Freiheitsgrade besitzt, nimmt man von den unendlich vielen Eigenschwingungen des fingierten Systems die ersten $3N$. Offenbar entspricht die Methode von Born und v. Kármán bei Kristallen mehr den wirklichen physikalischen Verhältnissen, weil sich die Kristalle aus ihren Molekülen gitterartig aufbauen; für die quasiisotropen Metalle aber hat Debyes Methode zu einer vorzüglichen Darstellung der Beobachtungen geführt.

Auch bei den Flüssigkeiten werden wir für den Wärmeinhalt vor allem die Schwingungen der Flüssigkeitsmoleküle verantwortlich machen; hat man ja jüngst sogar für Gase[2]) versucht, auf diesem Wege die Zustandsgleichung aufzustellen. Die Kapillaritätstheorie lehrt nun, daß die Energie einer Flüssigkeit in zwei Teile zerfällt, von denen der eine dem Volumen, der andere der Oberfläche proportional ist[3]). Wir werden nachher sehen, daß wenig Aussicht vorhanden ist, die Volumenergie der Flüssigkeiten auf ähnliche Weise zu behandeln, wie die der festen Körper. Anders steht es mit der Oberflächenenergie. Die thermischen Verhältnisse der Oberflächenenergie der Flüssigkeiten werden dadurch bedingt sein, daß die Oberflächenmoleküle in anderer Weise schwingen als die inneren Moleküle. Will man diese Schwingungen studieren, ohne spezielle Hypothesen über die Lagerung und gegenseitige Beeinflussung der Flüssigkeitsmoleküle zu machen, so ist das Verfahren von Debye das einzig natürliche, viel mehr als bei den festen Körpern. Denn man hat nicht nur ein Recht, die völlig isotrope Flüssigkeit bezüglich ihrer Schwingungen als Kontinuum anzusehen, sondern es scheint dieser Weg auch zunächst als der einzig gangbare. Wir werden daher den Gedanken verfolgen, daß die thermischen Schwingungen einer Flüssigkeit unter der Wirkung der molekularen Kohäsionskräfte, die sich im Innern durch die Kompressibilität, an der Oberfläche als Oberflächenspannung äußern, rein phänomenologisch berechnet werden können, als wäre die Flüssigkeit ein wahres Kontinuum, wobei die Gesetze der Hydrodynamik und der Kapillarität in formaler Weise benutzt werden. Die molekulare Vorstellung tritt darauf wesentlich an einer einzigen Stelle in Wirksamkeit: von den unendlich vielen Schwingungen des Kontinuums werden die ersten $3N$ abgeschnitten und mit den molekularen Schwingungen identifiziert. Hat man auf diese Weise die Verteilung der Schwingungen gefunden, so erhält man die freie Energie der Flüssigkeit aus den Planckschen Resonatorformeln in derselben Weise wie beim festen Körper. Aus der freien Energie ergeben sich nach den Regeln der Thermodynamik durch bloße Differentiations- und Eliminationsprozesse der Energieinhalt und die Zustandsgleichung des Inneren und der Oberfläche; dabei beschränken wir uns wegen der erwähnten Schwierigkeit auf die Betrachtung der Oberfläche und erhalten so für deren Zustandsgleichung eine Formel, die das Eötvössche Gesetz als speziellen Fall enthält. Wir werden dabei nicht nur die Form dieses Gesetzes, sondern auch den Zahlenwert der Konstanten erhalten. Bemerkenswert ist, daß dieser durchaus von der Größe des Planckschen Wirkungsquantums h abhängt; daß schon hier, im Bereiche gewöhnlicher Temperaturen, die Quantentheorie eine Rolle spielt, ist um so wichtiger, als eine genaue Prüfung unserer allgemeinen Formel für tiefe Temperaturen bei dem Mangel an experimentellen Daten heute noch nicht möglich zu sein scheint.

In neuerer Zeit sind von Walden und Swinne[1]) in systematischer Weise große Reihen von komplizierten organischen Stoffen bezüglich des Temperaturkoeffizienten der „molekularen Oberflächenenergie" untersucht worden. Sie finden dabei um so größere Abweichungen der Eötvösschen Konstanten vom „normalen" Werte, je komplizierter die betreffende Verbindung aufgebaut ist, und suchen diese Abhängigkeit durch eine empirische Formel mit den Atomgewichten der Konstituenten in Verbindung zu bringen. Wir werden sehen, daß unsere Theorie gestattet, diese Abweichungen auf ganz anderem Wege zu verstehen; doch ist leider hier die numerische Nachprüfung wegen des Mangels experimenteller Daten bisher nicht möglich.

1) Wie Herr Debye in einem in Göttingen April 1913 gehaltenen Vortrage ausführte. Vergl. auch S. Ratnowsky, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 75, 1913.

2) Wir entnehmen dies einem Vortrage, den Professor Sommerfeld im April 1913 in Göttingen über eine Arbeit seines Schülers Lenz gehalten hat.

3) Natürlich zerfällt auch die Energie der festen Körper im Prinzip in diese zwei Teile; nur läßt sich wegen der Festigkeit die Oberflächenenergie im allgemeinen nicht beobachten.

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. **82**, 271, 1913; die weitere Literatur über das Eötvössche Gesetz siehe daselbst.

§ 1. Thermodynamik der Oberfläche.

Eine Flüssigkeit vom Volumen V und der Oberfläche F besitzt im thermischen Gleichgewichte eine Energie E und eine Entropie S; vom Standpunkte der phänomenologischen Thermodynamik aus wird die Energie als eine gewisse Funktion der drei Variabeln V, F und S anzusehen sein. Eine Energieänderung wird gegeben durch den Ausdruck:

$$dE = -p\,dV + \alpha\,dF + T\,dS, \qquad (1)$$

wo $-p\,dV$ die bei einer reinen Volumenänderung vom System geleistete Arbeit, also p den Druck, ferner $\alpha\,dF$ die zu einer reinen Oberflächenvergrößerung benötigte Arbeit, also α die Oberflächenspannung bedeuten, und wo T die absolute Temperatur ist. Um statt S die Temperatur T als unabhängige Variable zu erhalten, führt man nach Helmholtz statt E die freie Energie

$$H = E - TS \qquad (2)$$

ein; dann findet man für deren Änderung

$$dH = -p\,dV + \alpha\,dF - S\,dT. \qquad (3)$$

Daher ist

$$p = -\frac{\partial H}{\partial V}, \quad \alpha = \frac{\partial H}{\partial F}, \quad S = -\frac{\partial H}{\partial T}. \qquad (4)$$

Von diesen Formeln wird uns die mittlere

$$\alpha = \frac{\partial H}{\partial F} \qquad (4^*)$$

beschäftigen.

§ 2. Die Differentialgleichungen des Schwingungsproblems.

Wir betrachten eine unter dem Einfluß ihrer Kompressibilität und Oberflächenspannung ohne Wirkung äußerer Kräfte um ihre Gleichgewichtslage schwingende Flüssigkeit; dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber auf eine freischwebende, also im Gleichgewicht kugelförmige Flüssigkeitsmasse und nehmen an, daß die betrachteten Schwingungen klein sind.

Die Hydrodynamik[1]) lehrt, daß in diesem Falle die Flüssigkeitsbewegung ein Geschwindigkeitspotential $\Phi(x, y, z)$ besitzt. Ist ϱ die Dichte und U das auf die Masseneinheit bezogene Potential der inneren Kohäsionskräfte, so lautet die Energiegleichung:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -U - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)^2\right] + C,$$

wo C eine Konstante ist; dazu tritt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \Delta \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial x}\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y}\frac{\partial \varrho}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial z}\frac{\partial \varrho}{\partial z} = 0;$$

Δ ist der Laplacesche Operator.

1) Vgl. etwa Lamb, Hydrodynamics, Kap. X.

Durch die Voraussetzung der kleinen Schwingungen vereinfachen sich die Gleichungen und nehmen folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -U + C, \qquad (5)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\varrho_0 \Delta \Phi, \qquad (6)$$

wobei ϱ_0 die Dichte im Gleichgewicht bedeutet.

Es kommt jetzt darauf an, den Zusammenhang zwischen U und ϱ festzustellen. In der Hydrodynamik setzt man

$$U = \int \frac{dp}{\varrho},$$

wobei man ϱ als gegebene Funktion des Druckes p ansieht; damit ergibt sich dann für kleine (akustische) Schwingungen

$$U = c^2 \frac{\varrho}{\varrho_0} + \text{konst.}, \qquad (7)$$

und aus (5) und (6) die Wellengleichung

$$c^2 \Delta \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}, \qquad (8)$$

wobei die Wellengeschwindigkeit c gegeben ist durch

$$c^2 = \left(\frac{dp}{d\varrho}\right)_0. \qquad (9)$$

Um die feineren Vorgänge an der Oberfläche in der Schwingungsgleichung zum Ausdruck bringen zu können, müssen wir das Zustandekommen des Ausdrucks für U gemäß der Laplaceschen Hypothese der Kohäsionskräfte etwas näher betrachten. Es ergibt sich nämlich aus dieser Hypothese, daß die Form der Gleichung (7) jedenfalls richtig ist und daß im Innern der Flüssigkeit die Größe c (Schallgeschwindigkeit) einen festen Wert besitzt, daß aber bei Annäherung an den Rand c^2 auf seinen halben Wert herabsinkt. Dieses Resultat ist unmittelbar anschaulich, wenn man bedenkt, daß auf einen Randpunkt nur halb so viele Moleküle ihre Kohäsionskräfte betätigen als auf einen inneren Punkt. Man kann es aber auch durch folgende, an die Laplacesche Transformation anschließende kleine Rechnung ableiten.

Sei in der üblichen Bezeichnung[1]) $\psi(r)$ das Potential der Kohäsionskräfte zweier in der Entfernung r befindlichen Einheitsmassen. Dann ist das Potential auf die Masseneinheit im Aufpunkte P

$$U = \int \varrho \psi(r)\, d\tau,$$

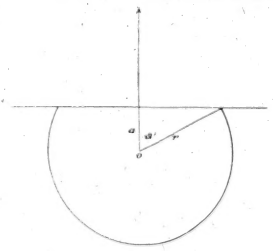
wobei die Integration über alle Volumelemente $d\tau$ der Flüssigkeit zu erstrecken ist. Setzen

1) Vgl. Minkowski, Enzykl. der math. Wiss. 5, 9; Pockels, Winkelmanns Handbuch, Bd. 1.

wir nun voraus, was im Sinne der ganzen Debyeschen Methode gerechtfertigt ist[1]), daß innerhalb der molekularen Wirkungssphäre bei den in Betracht kommenden Schwingungen die Dichte merklich konstant ist, so folgt, daß man für den Ausdruck von U schreiben kann

$$U = \varrho \int \psi(r)\, d\tau,$$

weil überall da, wo ϱ von seinem Werte im Aufpunkte P merklich verschieden ist, $\psi(r)$ verschwindend klein wird. Betrachten wir nun einen Punkt O in der Nähe der Oberfläche, die wir naturgemäß als eben ansehen können; sein Abstand von ihr sei a. Wir machen diesen Punkt O zum Nullpunkte eines Polarkoordinatensystems r, ϑ, φ, dessen Achse senkrecht auf



der Oberfläche steht (Figur). Dann ergibt sich ohne weiteres

$$U = 4\pi\varrho \int_0^a \psi(r)\, r^2\, dr + 2\pi\varrho \int_a^\infty \psi(r)\, r^2 \left(1 - \frac{a}{r}\right) dr.$$

Setzen wir nun in üblicher Weise

$$\chi(r) = \int_r^\infty \psi(r)\, r^2\, dr,$$

so wird

$$U = 4\pi\varrho\chi(0) - 2\pi\varrho\chi(a) - 2\pi\varrho a \int_a^\infty \psi(r)\, r\, dr.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß $\chi(0)$ eine endliche Größe ist, daher muß das letzte Glied im Ausdrucke für U zu vernachlässigen sein; wir setzen nun

$$c^2 = 2\pi\varrho_0 (2\chi(0) - \chi(a)), \qquad (9^*)$$

dann ist

$$U = c^2 \frac{\varrho}{\varrho_0}. \qquad (7^*)$$

Aus der Formel (9^*) erkennt man, da $\chi(a)$ mit wachsendem a rasch gegen Null konvergiert, daß c^2 überall im Innern der Flüssigkeit einen konstanten Wert besitzt, der übrigens mit der Laplaceschen Kapillarkonstanten K verbunden ist durch die Relation $c^2 = \frac{2K}{\varrho_0}$, während c^2 bei Annäherung an den Rand in steilem Abfalle auf den halben Wert herabsinkt.

Die Gleichung (8) ist infolge dieses Umstands nicht genau identisch mit der üblichen Schwingungsgleichung, bei der c^2 konstant ist, ein Umstand, der für die Berechnung der Oberflächenenergie sich sogleich als wesentlich erweisen wird.

Transformieren wir nun unsere Gleichung (8) auf räumliche Polarkoordinaten mit dem Zentrum der Flüssigkeitskugel als Pol und machen den Ansatz

$$\Phi = u e^{2\pi i \nu t}, \qquad (10)$$

so erhalten wir

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}\right] + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} u = 0, \qquad (11)$$

wobei c^2 als Funktion von r anzusehen ist. Bestimmt man u und ν gemäß der Gleichung (11) und den sogleich aufzustellenden Randbedingungen, so erhält man die Eigenschwingungen des Systems, aus denen man jeden, einem beliebigen Anfangszustande zugehörigen Bewegungsvorgang additiv aufbauen kann.

§ 3. Die Randbedingungen und das Spektrum.

Wegen der Besonderheit der Oberflächenschicht gegenüber dem Innern der Flüssigkeit, wie sie ihren Ausdruck mathematisch in der Veränderlichkeit des c^2, physikalisch in dem Auftreten der Oberflächenspannung findet, kann man bei der Aufstellung des Spektrums nicht ohne eine besondere physikalische Überlegung auskommen[1]). Diese besteht darin, daß man unter allen Schwingungen eine bestimmte Klasse als Kapillarschwingungen[2]) aussondert. Dabei wird man geleitet durch die Vorstellung der Kapillari-

1) Bedenken, die man hiergegen haben könnte, würden sich ebenso gegen die so erfolgreichen Betrachtungen Debyes in der Theorie der spezifischen Wärme richten.

1) Man würde z. B. nichts erreichen, wenn man die Variabilität des c^2 vernachlässigte und die gewöhnliche Wellengleichung unter einer Randbedingung integrieren wollte, in welche die aus der Oberflächenspannung resultierenden Normaldrucke eingehen; es würde dabei eine Trennung von Volumen- und Oberflächenspektrum nicht möglich sein. Ebensowenig würde es zum Ziele führen, wenn man zu den gewöhnlichen Volumenschwingungen diejenigen hinzufügen wollte, die entstehen, wenn man die Flüssigkeit als inkompressibel ansieht und sie dann unter dem Einflusse einer Oberflächenspannung schwingen ließe; unter anderen Schwierigkeiten würde sich nämlich auch zeigen, daß die Dichte der hierbei hinzutretenden Schwingungszahlen ν^2, proportional wäre, eine Potenz, die zur Erklärung der thermischen Erscheinungen viel zu niedrig ist.

2) Diese Bezeichnung ist nicht mit der sonst üblichen identisch.

tätstheorie, daß die Wirkung der Oberflächenspannung äquivalent ist der einer dünnen, über die Flüssigkeit gespannten elastischen Haut. Demgemäß werden wir von einer Kapillarschwingung fordern, daß bei ihr eine dünne, an der Oberfläche befindliche Schicht der Flüssigkeit sich wie eine elastische Haut bewegt, d. h. normal zur Oberfläche nur solche Verzerrungen erleidet, die klein sind gegen die gesamte radiale Verschiebung der Oberfläche. Diese Schwingungen sind also nicht etwa nur Schwingungen der Oberfläche allein, sondern es wird bei ihnen das Innere der Flüssigkeit durchaus auch mit schwingen.

Alle Schwingungen, die der obigen Forderung nicht genügen, bilden die Klasse der Volumenschwingungen, die lediglich unter dem Einflusse der Kompressibilität zustande kommen. Mathematisch drückt sich im Falle unserer Kugel vom Radius R die Definition der Kapillarschwingung durch die Forderung aus, daß an der Oberfläche der Differentialausdruck:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right) = 0 \quad (\text{für } r = R) \qquad (12)$$

wird; denn es ist $\varrho r^2 \frac{\partial u}{\partial r}$ die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer konzentrischen Kugel vom Radius r in Richtung des Radius hindurchtretende Flüssigkeitsmenge.

Wir bestimmen zunächst das Spektrum der Volumenschwingungen. Es ist hierfür erstens zu bemerken, daß dabei die Randbedingungen in weitem Umfange gleichgültig sind, und zweitens, daß mit genügender Annäherung c^2 durch seinen konstanten Innenwert ersetzt werden darf.

Als Randbedingung wählen wir etwa $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$, was die physikalische Bedeutung hat, daß wir die Gestalt der Kugel festhalten[1]). Es ist dann leicht, die Lösung des Schwingungsproblems mit Hilfe einer Reihe nach Kugelfunktionen anzugeben, deren Koeffizienten Besselsche Funktionen des Arguments $\frac{2\pi\nu}{c} r$ sind; hieraus kann man in analoger Weise, wie es Debye für eine feste elastische Kugel getan hat, die Anzahl $Z_1(\nu)$ der Eigenschwingungen, deren Schwingungszahl kleiner als ν ist, bestimmen und findet bis auf Glieder, die in ν von niedriger als zweiter Ordnung sind:

$$Z_1(\nu) = \frac{4\pi}{3} V \frac{\nu^3}{c^3}, \qquad (13)$$

wobei V das Volumen bedeutet. Übrigens hat H. Weyl[2]) bewiesen, daß dieselbe Formel das asymptotische Gesetz der Eigenschwingungen für irgendeinen Körper mit stetig gekrümmter Oberfläche darstellt.

Um das Oberflächenspektrum zu erhalten, betrachten wir die Gleichung (11) in Punkten, die der Oberfläche benachbart sind, und gehen dann zur Grenze $r = R$ über. Wegen der Bedingung (12) reduziert sich die Gleichung dabei auf

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2} + \\ + \frac{4\pi^2\nu^2}{c_1^2} R^2 u = 0,\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

wobei jetzt u als Funktion von ϑ und φ aufzufassen ist; c_1 ist der Randwert von $c(r)$, es ist also (siehe § 2, Schluß):

$$c_1^2 = \frac{c^2}{2}. \qquad (15)$$

Die Gleichung (14), welche besagt, daß bei den Kapillarschwingungen die Oberfläche sich verhält wie eine schwingende Membran, löst man sofort durch Kugelfunktionen, indem man, bis auf einen nur von r abhängigen Faktor, setzt:

$$u = Y_n(\vartheta, \varphi).$$

Dann ergibt sich für ν die Bedingung

$$-n(n+1) + \frac{4\pi^2\nu^2}{c_1^2} R^2 = 0.$$

Für große n findet man hieraus

$$n = \frac{2\pi\nu}{c_1} R. \qquad (16)$$

Jedem Werte von ν entsprechen $2n$ Eigenschwingungen, da es $2n$ voneinander unabhängige Kugelfunktionen $n$ter Ordnung gibt. Die Anzahl aller Eigenschwingungen, deren Schwingungszahlen unterhalb ν liegen, ist also

$$Z_2(\nu) = 2\Sigma n,$$

wobei die Summe von $n = 1$ bis zu dem Werte n zu erstrecken ist, der sich aus (16) ergibt. Das liefert aber

$$Z_2 = 2\,\frac{n(n+1)}{2},$$

wofür einfach n^2 zu setzen ist. Daher wird nach (16):

$$Z_2(\nu) = \frac{4\pi^2\nu^2}{c_1^2} R^2$$

oder nach Formel (15):

$$Z_2(\nu) = 2\pi F \cdot \frac{\nu^2}{c^2}, \qquad (17)$$

wo F wiederum die Oberfläche bedeutet.

Durch Addition der Formeln (13) und (17) erhält man als Gesamtzahl der Freiheitsgrade mit Schwingungszahlen unterhalb ν:

1) Mathematisch würden die Randbedingung $u = 0$ oder $u + \lambda\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ dieselben Dienste leisten.

2) Math. Annalen **71**, 441.

$$Z(\nu) = \frac{4\pi}{3} V \frac{\nu^3}{c^3} + 2\pi F \frac{\nu^2}{c^2}. \qquad (18)$$

An diesem Punkte setzt nun die Molekulartheorie ein. Wir bestimmen nämlich die maximale Schwingungszahl ν_m durch die Forderung, daß die Gesamtzahl der Freiheitsgrade gleich dem dreifachen der Anzahl der Moleküle ist, die im Volumen V enthalten sind. Ist N die Anzahl der Moleküle im Mol, d. h.

$$N = 6{,}20 \cdot 10^{23},$$

und V_0 das Molvolumen, dann ist die Anzahl der Moleküle im Volumen V gleich $N \frac{V}{V_0}$. Man erhält also für ν_m die Gleichung:

$$\frac{4\pi}{3} V \frac{\nu_m^3}{c^3} + 2\pi F \frac{\nu_m^2}{c^2} = 3N \frac{V}{V_0}. \qquad (19)$$

Diese definiert ν_m als Funktion von V und F.

§ 4. Berechnung der freien Energie.

Die Energie der Flüssigkeit läßt sich formal in zwei Teile spalten. Die Tatsache nämlich, daß die Flüssigkeiten bei Temperaturänderungen ihr Volumen verändern, läßt sich nicht anders verstehen, als daß bei Veränderung der Schwingungsenergie sich gleichzeitig die Ruhelagen, um die die Schwingungen stattfinden, verschieben[1]). Die dabei aufgespeicherte Energie, die wir die statische nennen könnten und mit E_0 bezeichnen, ist eine mit unsern Mitteln nicht weiter zu analysierende Funktion der Variabeln V, F, T. Ebenso tritt auch zur freien Energie ein statischer Bestandteil $H_0(V, F, T)$ hinzu. Das Vorhandensein dieses völlig unbekannten Gliedes verhindert hier wie bei den festen Körpern die Aufstellung einer Zustandsgleichung im Innern.

Der zweite Teil der Energie, der von den kleinen Schwingungen der Moleküle um die neuen Ruhelagen herrührt, ist derjenige, der sich mit unsern Formeln berechnen läßt. Wir haben dabei uns aber vor Augen zu halten, daß die Schallgeschwindigkeit c sich auf den statisch deformierten Zustand bezieht und daher für uns eine empirisch gegebene Funktion von Temperatur und Dichte ist.

Aus den Planckschen[2]) Ausdrücken für die Energie und die Entropie eines Resonators ergibt sich für die freie Energie der Ausdruck:

$$\mathfrak{h}(x) = kT \log(1 - e^{-x}), \qquad (20)$$

wo

$$x = \frac{h\nu}{kT} \qquad (21)$$

gesetzt ist und wo

$$k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}$$

die Boltzmannsche und

$$h = 6{,}415 \cdot 10^{-27}$$

die Plancksche Konstante bedeuten. Dem Werte ν_m entspricht ein Wert x_m, der sich nach (19) aus der Gleichung

$$\frac{4\pi}{3} V \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 x_m^3 + 2\pi F \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 x_m^2 = 3N \frac{V}{V_0} \qquad (19^*)$$

berechnen läßt. Für die Anzahl $\mathfrak{N}(x)\,dx$ der Freiheitsgrade zwischen x und $x + dx$ ergibt sich durch Einführen von x in (18) und durch Differenzieren von (18) nach x der Ausdruck:

$$\mathfrak{N}(x) = \frac{dZ}{dx} = 4\pi V \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 x^2 + 4\pi F \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 x. \qquad (22)$$

Durch Multiplikation dieses Ausdrucks mit der Formel (20) und Integration nach x findet man den zweiten Bestandteil der freien Energie.

Diese lautet also:

$$H = H_0 + \int_0^{x_m} \mathfrak{N}(x)\,\mathfrak{h}(x)\,dx. \qquad (23)$$

§ 5. Das Eötvössche Gesetz.

Nach Formel (4*) von § 1 finden wir jetzt die Oberflächenspannung:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial}{\partial F} \int_0^{x_m} \mathfrak{N}(x)\,\mathfrak{h}(x)\,dx, \qquad (24)$$

wobei

$$\alpha_0 = \frac{\partial H_0}{\partial F} \qquad (25)$$

der statische Bestandteil der Oberflächenspannung ist.

Bei der Ausrechnung des Differentialquotienten ist zu beachten, daß F außer explizite in $\mathfrak{N}$ noch implizite in x_m vorkommt. Es wird daher

$$\left.\begin{aligned} \alpha - \alpha_0 = \mathfrak{N}(x_m)\,\mathfrak{h}(x_m) \frac{\partial x_m}{\partial F} + \\ + \int_0^{x_m} \frac{\partial \mathfrak{N}(x)}{\partial F} \mathfrak{h}(x)\,dx. \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

Durch Differentiation der Gleichung (19*) nach F ergibt sich offenbar bei Berücksichtigung von (22):

$$\mathfrak{N}(x_m) \frac{\partial x_m}{\partial F} + 2\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 x_m^2 = 0.$$

Setzt man dies und den aus (22) resultierenden Wert für $\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial F}$ in (26) ein, so erhält man:

$$\alpha - \alpha_0 = 2\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 \left\{ -x_m^2\,\mathfrak{h}(x_m) + 2 \int_0^{x_m} x\,\mathfrak{h}(x)\,dx \right\}.$$

1) In der Tat ergeben nichtlineare Kraftgesetze solche scheinbaren Verschiebungen der Ruhelage, wie Debye in einem Göttinger Vortrag, im April 1913, gezeigt hat.

2) Siehe Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 1913, S. 141.

Eine partielle Integration verwandelt dies in

$$\alpha - \alpha_0 = -2\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 \int_0^{x_m} x^2 \frac{d\,\mathfrak{h}(x)}{dx}\, dx.$$

Setzt man hier den Wert (20) ein, so erhält man

$$\alpha - \alpha_0 = -2\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^2 kT \int_0^{x_m} \frac{x^2}{e^x - 1}\, dx. \quad (27)$$

Das ist das Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung; es enthält die Eötvössche Formel als spezielle Folgerung. Ähnlich wie in der Theorie der spezifischen Wärmen bieten sich der Diskussion zwei Grenzfälle dar, der Fall sehr großer und der sehr kleiner Werte von x_m.

Der erste wird offenbar bei extrem tiefen Temperaturen eintreten, bei denen die meisten Körper bereits erstarrt sind. Da es aber nicht ganz ausgeschlossen erscheint, bei den verflüssigten permanenten Gasen diesen Fall zu realisieren, wollen wir das Resultat doch angeben. Setzt man $x_m = \infty$, so wird das Integral in Formel (27) eine Konstante

$$C = \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1}\, dx = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 2{,}404 \cdots.$$

Man erhält also

$$\alpha - \alpha_0 = -2\pi \frac{k^3}{h^2 c^2} C T^3.$$

Der entgegengesetzte Grenzfall ist der kleiner x_m; hier kann man nach Potenzen von x_m entwickeln. Man bekommt

$$\left.\int_0^{x_m} \frac{x^2}{e^x - 1}\, dx = \frac{x_m^2}{2}\left\{1 - \frac{x_m}{3} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \sum_1^\infty (-1)^{n-1} \frac{B_n}{(n+1)(2n)!}\, x_m^{2n}\right\},\right. \quad (28)$$

wobei die B_n die Bernoullischen Zahlen sind:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \ldots.$$

Bei der numerischen Berechnung von x_m ist zu beachten, daß in den Gleichungen (19) bzw. (19*) offenbar das erste Glied der linken Seite das zweite bei weitem überwiegt. Mit dieser Vernachlässigung ergibt sich also

$$x_m = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V_0}}\, \frac{ch}{kT}, \quad (29)$$

oder wenn wir mit Debye eine charakteristische Temperatur Θ durch die Gleichung

$$\left.\Theta = \frac{\nu_m h}{k} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V_0}}\, \frac{ch}{k} = \right.$$
$$\left. = 3{,}652 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{c}{\sqrt[3]{V_0}}\right| \quad (30)$$

definieren:

$$x_m = \frac{\Theta}{T}. \quad (29^*)$$

Wie sich nachher ergeben wird, ist Θ für die in Betracht kommenden Flüssigkeiten von der Größenordnung 50^0 bis 100^0 abs.; die Beobachtungen sind im allgemeinen etwa bei 300^0 abs. gemacht.

Unter diesen Umständen genügt es, die ersten beiden Glieder der Reihenentwicklung (28) zu berücksichtigen; der Fehler, den wir dabei machen, ist wegen der bekannten Restabschätzung ein Bruchteil des nächsten Glieds $\frac{x_m^2}{24}$.

Setzt man all diese Werte in (27) ein und multipliziert die Gleichung mit $V_0^{2/3}$, so ergibt sich

$$(\alpha - \alpha_0)\, V_0^{2/3} = -KT, \quad (31)$$

wo[1])

$$K = \frac{\pi}{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}} k (3N)^{2/3} \left(1 - \frac{\Theta}{3T}\right), \quad (32)$$

oder numerisch

$$K = 2{,}45 \cdot \left(1 - \frac{1{,}22 \cdot 10^{-3} \cdot c}{T \sqrt[3]{V_0}}\right). \quad (32^*)$$

Wir behaupten, daß (31) das Eötvössche Gesetz[2]) und K jene Größe darstellt, die man als die Eötvössche „Konstante" bezeichnet und deren Wert von verschiedenen Autoren verschieden, im Mittel als 2,2 in absoluten Ein-

1) Daß die Größe $kN^{2/3}$, deren Wert fast genau 1 beträgt, hier maßgebend ist, hat zuerst Herr Madelung bemerkt; sie bildet in vieler Hinsicht ein Analogon zur Gaskonstanten $R = kN$.

2) In der Literatur findet sich für den Ausdruck $\alpha V_0^{2/3}$ die durchaus irreführende Bezeichnung „molekulare Oberflächenenergie". Wir haben dieses Wort mit Absicht vermieden, denn das Eötvössche Gesetz ist nicht die Energiegleichung, sondern die Zustandsgleichung der Oberfläche. Dieses ist nicht nur ein prinzipieller Unterschied, sondern man würde auch zu einem vollkommen falschen Resultate kommen, wollte man das Eötvössche Gesetz als den Ausdruck der Oberflächenenergie ansehen. Befechnet man nämlich die Energie der Flächeneinheit, so ergibt sich zwar ein mit der rechten Seite von (27) bzw. (31) ganz gleich gebauter Ausdruck, nur ist er doppelt so groß und hat das umgekehrte (positive) Vorzeichen; letzteres zeigt aufs klarste, daß es falsch ist, die Oberflächenspannung bezüglich ihres thermodynamischen Verhaltens als Energie der Flächeneinheit zu definieren. Vielmehr ist der von uns eingeschlagene Weg, bei dem die gesamte freie Energie als Funktion von Temperatur, Volumen und Oberfläche gleichzeitig dargestellt und die Oberflächenspannung als ihre Ableitung nach der Fläche berechnet wird, nicht zu umgehen.

heiten, angegeben wird. Es ist nur noch zu begründen, daß die Größe $a_0 V_0^{4/3}$ den in Betracht kommenden Temperaturschwankungen gegenüber als konstant angesehen werden darf. Hierzu ist offenbar die Hypothese erforderlich, daß die statische Oberflächenspannung a_0 dem Quadrat des Molekularabstands umgekehrt proportional ist. Diese Annahme wird wohl allgemein gemacht und läßt sich durch mannigfache Plausibilitätsgründe rechtfertigen, doch würde ihre genaue Begründung eine tiefere Kenntnis der Molekularkräfte erfordern, scheitert also an derselben Klippe, wie die Aufstellung einer befriedigenden Zustandsgleichung für das Innere. Mit dieser Annahme kann man die Formel (31) in die gewöhnlich gebrauchte Gestalt des Eötvösschen Gesetzes überführen, indem man setzt:

$$a_0 V_0^{2/3} = K T';$$

dann erhält man nämlich

$$a V_0^{2/3} = -K(T - T'). \qquad (31')$$

Diese Temperatur T' erweist sich bekanntlich gemäß den Beobachtungen der kritischen benachbart. In Wahrheit hört natürlich die Gültigkeit der vorliegenden Theorie in der Nähe der kritischen Temperatur auf, wie das schon aus der Bemerkung erhellt, daß dort der über der Oberfläche lagernde Dampf nahezu dieselbe Dichte wie die Flüssigkeit hat, während unserer Rechnung die Annahme zugrunde liegt, daß die Flüssigkeit an ein Medium von verschwindend kleiner Dichte angrenzt. Hier setzt die von van der Waals[1]) entworfene Theorie ein, die ein ganz anderes Temperaturgesetz der Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Temperatur liefert.

Wir können daher sagen, daß die vorliegende Theorie für „mittlere Temperaturen" gültig ist; die Formeln (31) und (32) stellen also nicht etwa ein Grenzgesetz für hohe Temperaturen dar, wie man zunächst auf Grund der Analogie mit dem Gesetz von Dulong-Petit vermuten sollte.

In der charakteristischen Temperatur Θ steckt nach Formel (30) das Plancksche Wirkungsquantum h. Daß dieses bereits bei „mittleren" Temperaturen hier eine Rolle spielt (das Korrektionsglied in Formel (32) ist nämlich, wie wir sehen werden, nicht zu vernachlässigen), unterscheidet diese Theorie der Oberflächenspannung wesentlich von der Theorie der spezifischen Wärmen und findet seinen mathematischen Grund darin, daß unsere Reihe in der Klammer der rechten Seite von Formel (28) das lineare Glied enthält, während an der entsprechenden Stelle in der Theorie der spezifischen Wärme ein quadratisches Glied auftritt.

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chemie 13. 657—725. 1894.

§ 6. Vergleich mit den Beobachtungen.

Leider ist das experimentelle Material zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur Θ nicht so vollständig, daß sich eine Prüfung unserer Formel (32*) in allen den Fällen, wo die „Konstante" K experimentell bestimmt ist, durchführen ließe. Bekanntlich unterscheidet man zwischen „normalen" und „anomalen" Substanzen, je nachdem, ob K ungefähr gleich 2,2 ist oder sich von diesem Werte beträchtlich unterscheidet[1]); wenn letzteres der Fall ist, deutet man dies als Dissoziation oder Assoziation der Moleküle. Unsere Formel bezieht sich gemäß ihrer Herleitung — N ist die Anzahl der Moleküle im Mol — zunächst natürlich nur auf den normalen Fall. Wir werden nachher sehen, wie sie den anomalen Fällen angepaßt werden kann. — Für diejenigen normalen Substanzen, für welche wir die nötigen Daten zur Berechnung von Θ in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (Ausgabe 1912) finden konnten, haben wir den aus (32*) berechneten Wert von K mit den gemessenen Werten verglichen. Gemäß unserer Formel ist K nicht genau konstant, sondern hängt in geringer Weise von der Temperatur ab; eine vollständige Konstanz von K würde sich ergeben, wenn die Schallgeschwindigkeit c mit der Temperatur proportional wäre (die Änderungen von $\sqrt[3]{V_0}$ mit der Temperatur kommen natürlich nicht in Betracht). Leider konnten wir diese genaue Konstanz von K mangels experimenteller Daten über die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit (bzw. von Dichte und Kompressibilität) nicht prüfen. Nur für Wasser, das wegen seiner komplizierten Assoziation hier nicht in Betracht kommt, finden wir einen einigermaßen der Temperatur proportionalen Gang von c.

Tabelle I.

Wasser.

T	c	$\frac{c}{T}$
290	1440	5,0
305	1530	5,0
325	1650	5,1
335	1725	5,2

Wir sind nun so vorgegangen, daß wir für die wenigen Substanzen, für die bei Landolt-Börnstein die Schallgeschwindigkeiten c an-

1) Bezüglich der anderen Definition von „normal" bei Walden vergleiche die Arbeit l. c.

Tabelle II.

Substanz	Formel	β	$c \cdot 10^{-5}$	Θ	T	$K_{ber.}$	$K_{exp.}$	Beobachter	Angrenzendes Gas
Chloroform . . .	$CHCl_3$	70	0,983	80	320	2,25	2,26	Eötvös	—
							2,01	Ramsay u. Aston	Dampf
Schwefelkohlenstoff	CS_2	80	1,16	100	320	2,18	2,33	Eötvös	—
							2,09	Ramsay u. Aston	Dampf
Benzol	C_6H_6	92	1,11	84,5	290	2,22	2,10	Ramsay u. Shields	Dampf
							2,12	Renard u. Guyé	Luft
Toluol	C_7H_8	79	1,21	86,5	288	2,20	2,12	Ramsay u. Aston	Dampf
m-Xylol	C_8H_{10}	75	1,08	73	320	2,26	2,18	Dutoit u. Friedrich	Dampf
		120	0,99	67	370	2,30	2,22		
n-Hexan	C_6H_{14}	159	0,98	66	300	2,26	2,11	Dutoit u. Friedrich	Dampf
n-Oktan	C_8H_{18}	121	1,19	74	300	2,24	2,22	Ramsay u. Shields	Dampf

gegeben sind, diese Werte benutzten, für die anderen aus den Angaben über Kompressibilität β und Dichte ϱ nach der Formel

$$c = \frac{1}{\sqrt{\beta \varrho}}$$

berechneten. Dann erhielten wir obige Tabelle.

Die Kompressibilität ist in Atmosphären angegeben, die Schallgeschwindigkeit c in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, die Temperaturen Θ und T in der absoluten Skala.

Bei der Beurteilung dieser Tabelle ist folgendes zu beachten.

Unserer Theorie liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Flüssigkeit an das Vakuum grenzt; die von uns benutzten experimentellen Werte von K beziehen sich fast alle auf den Fall, daß die Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung ist. Doch genügt dies nicht zur Erklärung des Umstandes, daß die berechneten Werte sämtlich größer sind als die neuesten Beobachtungen. Man kann unter anderen einen Grund für diese Abweichung darin erblicken, daß unsere mathematische Idealisierung, mit der wir für die Oberfläche genau den halben Wert des Quadrats der Schallgeschwindigkeit im Innern angesetzt haben, etwas zu weit geht. Da der Abfall von c^2 auf einer gewissen endlichen Strecke geschieht, so müßte man für c_1^2 einen etwas größeren Wert nehmen als $\frac{c^2}{2}$. In der Tat zeigt die folgende Tabelle III, daß wir einen besseren Anschluß an die Beobachtungen erhalten, wenn wir in der Formel (32*) statt der Zahl 2,45 die Zahl $\frac{2{,}45}{1{,}05} = 2{,}36$ nehmen, was der Relation $c_1^2 = 0{,}525\, c^2$ statt $c_1^2 = 0{,}500\, c^2$ entsprechen würde.

Tabelle III.

	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Toluol	*m*-Xylol		*n*-Hexan	*n*-Oktan
$K_{korr.}$	2,16	2,10	2,14	2,12	2,17	2,21	2,17	2,15
$K_{exp.}$	2,01	2,09	2,11	2,12	2,18	2,22	2,11	2,22

Aus dieser Gegenüberstellung kann man wohl schließen, daß unser Zusatzglied $\frac{\Theta}{3T}$ die individuellen Abweichungen der einzelnen Substanzen wiedergibt. Die Korrektion hat natürlich nur provisorischen Charakter.

Die angegebenen Flüssigkeiten scheinen die einzigen zu sein, für die sich über die Schallgeschwindigkeiten etwas sagen läßt. Nur für die beiden ersten Substanzen gibt Landolt-Börnstein direkt die Schallgeschwindigkeiten an; zur Kontrolle vergleichen wir sie mit den aus den Kompressibilitäten berechneten Werten:

Tabelle IV.

Substanz	T	β	c_{ber}	$c_{exp.}$
Chloroform . . .	290	70	0,981	0,983
Schwefelkohlenstoff	300	80	1,02	1,16

Eine weitere große Unsicherheit für die Rechnung liegt in der Temperaturabhängigkeit von c bzw. β, die sich an der Hand des vorliegenden Materials kaum genau genug verfolgen läßt. Die Temperaturen (und auch die Drucke), für welche Schallgeschwindigkeiten und Kompressibilitäten angegeben sind, stimmen großen-

teils nicht überein mit denen, für welche die Kapillarkonstanten K gemessen sind.

Ob unsere Formel, insbesondere der Einfluß des Wirkungsquantums h auf Vorgänge bei gewöhnlichen Temperaturen, den Tatsachen gerecht wird, kann wohl nur eine systematische Messung der in ihr auftretenden Konstanten entscheiden[1]).

§ 7. Ausdehnung der Theorie auf anomale Substanzen.

Es ist seit langem bekannt, daß für viele Stoffe der Temperaturkoeffizient K wesentlich kleiner ist als 2,2 (z. B. für Wasser, die Alkohole usw.); die übliche Erklärung dieser Erscheinung durch Annahme von Assoziation fügt sich in den Rahmen unserer Theorie einfach dadurch ein, daß die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems sich dabei verringert.

Neuere Messungen an einer großen Anzahl organischer Flüssigkeiten, besonders von Walden, haben nun auch ergeben, daß in vielen Fällen der Temperaturkoeffizient wesentlich größer als 2,2 wird, ja unter Umständen bis zum Werte von 5,7 ansteigen kann.

Vom Standpunkte der vorliegenden Theorie aus kann man sich davon etwa auf folgende Weise Rechenschaft geben.

Ein einzelnes Molekül einer solchen komplizierten Substanz wird in bezug auf die hier in Betracht kommenden Schwingungen nicht 3 Freiheitsgrade besitzen, sondern 4, 5, 6, ... Man kann sich das etwa so vorstellen, daß ein solches Molekül aus zwei oder mehr Komplexen besteht, die in sich fest verbunden sind, aber in Richtung der Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte schwingen können[2]). Diese Vorstellung läuft darauf hinaus, daß wir als Gesamtzahl der Freiheitsgrade nicht $3N$, sondern $4N$, $5N$, ... annehmen.

Dies würde zur Folge haben, daß unser Ausdruck (32*) zu ersetzen ist durch

$$K_n = K \cdot \left(\frac{n}{3}\right)^{2/3},$$

wo n die Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls ist. Diese Faktoren sind der Reihe nach

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\left(\frac{n}{3}\right)^{2/3}$	1	1,21	1,41	1,59	1,76	1,92	2,08	2,23	2,38	2,52

Eine genaue Prüfung dieser Hypothese läßt sich wegen des Mangels an Messungen über Schallgeschwindigkeiten nicht ausführen. Man kann sie aber durch eine Art Statistik der von Walden in einer großen Tabelle zusammengestellten Messungsergebnisse des Temperaturkoeffizienten wahrscheinlich machen. Es zeigt sich nämlich, daß die dort auftretenden Zahlen gerade diejenigen Stellen der Skala bevorzugen, welche entstehen, wenn man den Normalwert mit obigen Faktoren multipliziert.

Die Streuung der Werte erklärt sich durch den von der Substanz abhängigen Faktor $\left(1 - \frac{\Theta}{3T}\right)$.

Walden will den Wert von K darstellen als eine lineare Funktion der Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten der Konstituenten der Substanzen. Ein so einfacher Zusammenhang mit der chemischen Konstitution würde sich allerdings aus der eben dargelegten Hypothese nicht ableiten lassen. Jedoch möchten wir auf eine andere Erklärungsmöglichkeit hinweisen, die, wenn auch nicht die Waldensche, so doch eine ähnliche Abhängigkeit von den Atomgewichten der Konstituenten ergeben könnte. Diese Annahme, die Nernst bereits für die Moleküle fester Körper sehr wahrscheinlich gemacht hat, besteht darin, daß die zahlreichen einzelnen Konstituenten des Moleküls, die dem ganzen Molekül gegenüber eine geringe Masse haben, gegen dieses mit einer hohen Frequenz Schwingungen ausführen, die von den Nachbarmolekülen nur wenig beeinflußt werden. Wie die nähere Durchrechnung zeigt, tritt dann für jede Gruppe von Atomen im Molekül, die gleichartig gebunden sind, zur molekularen Oberflächenspannung $\alpha V_0^{2/3}$ ein Zusatzglied, das der Summe der dritten Wurzeln aus den Atomgewichten, dividiert durch die dritte Wurzel ihrer Summe, proportional ist; der Proportionalitätsfaktor hängt von der Eigenschwingungszahl dieser Atome und der Temperatur in genau derselben Weise ab, wie die Energie eines Planckschen Resonators. Es ist klar, daß sich durch geeignete Wahl der zur Verfügung stehenden Konstanten (Frequenzen) die Beobachtungen darstellen lassen müssen. Die Entscheidung über diese Hypothesen wird man in letzter Linie den Vorstellungen der Chemie in Verbindung mit genaueren Messungen der Schallgeschwindigkeiten zuweisen.

(Eingegangen 2. Juli 1913.)

1) Wer zu der Formel Vertrauen gefaßt hat, kann in ihr auch ein Mittel zur Bestimmung von Schallgeschwindigkeiten aus Kapillarmessungen erblicken.

2) Man könnte vermuten, daß dieser Umstand sich auch bei den spezifischen Wärmen bemerkbar machen müßte.

Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom an Alkalimetallzellen.

Von J. Elster und H. Geitel.

Die Stärke des photoelektrischen Stroms ist schon in unseren ersten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand als innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der damaligen Meßmethoden der Lichtintensität proportional nachgewiesen worden; hieraus ergab sich von selbst die bequeme Verwendung dieser Lichtwirkung für Zwecke der Photometrie. Zu Messungen vom Ultraviolett bis gegen das äußerste Blau hin konstruierten wir ein Zinkkugelphotometer, während im sichtbaren Licht (Violett bis Rot) die Alkalimetallzellen in Verbindung mit einem Galvanometer und einer konstanten Batterie gute Resultate ergaben[1]).

Von verschiedenen Seiten ist seither die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom für Lichtquellen konstanter Farbe bestätigt. Ein abweichendes Ergebnis haben neuerdings J. O. Griffith[2]) am ultravioletten (Funken-)Licht und H. Dember[3]) am sichtbaren Licht bei Alkalimetallzellen erhalten, ersterer findet den Photostrom bei zunehmender Lichtstärke größer, letzterer kleiner, als es der strengen Proportionalität entspricht.

Bei dem großen Interesse, das die hierdurch wieder angeregte Frage sowohl rein theoretisch wegen ihrer Beziehung zu dem Mechanismus der Elektronenauslösung durch Licht, wie auch praktisch eben wegen der Möglichkeit einer äußerst einfachen lichtelektrischen Photometrie darbietet, schien uns eine erneute experimentelle Prüfung wünschenswert. Wir haben diese unter Beschränkung auf sichtbares Licht, also ausschließlicher Verwendung von Alkalimetallzellen durchgeführt, indem wir namentlich die praktische Seite der Frage, die Verwendbarkeit der Zellen zu photometrischen Zwecken im Auge hatten. Die angewandten Lichtstärken lagen in weiten Grenzen, nämlich von der nahezu vollen Intensität des Sonnenlichts herab bis zu den tiefsten, noch einigermaßen bestimmbaren Beträgen, die nicht mehr weit von der unteren Empfindlichkeitsgrenze des Auges entfernt waren.

1. Störungen und Fehlerquellen.

Es wird zweckmäßig sein, wenn wir uns vor Eintritt in die Besprechung der Versuchsanordnung und der Ergebnisse vergegenwärtigen, daß der durch eine Photozelle fließende lichtelektrische Strom nicht unter allen Umständen allein von der erregenden Lichtenergie abhängt, und daß auch die Beschaffenheit der Zellen und die Art ihrer Anwendung Fehler veranlassen können, die vermieden oder in Rechnung gezogen werden müssen.

a) Fehlen des Sättigungsstroms.

Bekanntlich besteht nach Lenard der primäre Photoeffekt in der Auslösung freier Elektronen an der bestrahlten Fläche. Selbst wenn deren Anzahl der Lichtstärke genau proportional ist, wird offenbar der Photostrom auch im einfachsten Falle, nämlich im Vakuum, diese Proportionalität nur dann mit Sicherheit teilen, wenn die angelegte beschleunigende Potentialdifferenz hinreicht, den Sättigungsstrom herzustellen. Dieser Zustand läßt sich im Vakuum ohne Schwierigkeit herbeiführen.

Nun muß man aber, um bei sehr kleinen Lichtstärken überhaupt noch meßbare Ströme zu erhalten, einen gewissen Gasdruck in der Zelle belassen und die Ionisierung dieser Atmosphäre verdünnten Gases durch Ionenstoß in dem angelegten Felde zur Verstärkung des Stroms benutzen. Auch in diesem Falle würde eine der Lichtintensität proportionale Elektronenemission von der Alkalimetallfläche zu einer Proportionalität zwischen der gemessenen Stärke des Stroms und des erregenden Lichts führen, sofern die konstante beschleunigende Spannung unterhalb des Entladungpotentials bleibt, und sowohl alle primär und sekundär ausgestrahlten Elektronen, wie die durch ihren Stoß erzeugten Ionen und Elektronen, zur Strombildung verwandt werden. Sobald aber die Wiedervereinigung der Stoßionen nicht vernachlässigt werden darf, wird die genaue Proportionalität nicht mehr gesichert bleiben. Zellen mit sehr großem Gasraum und höherem Druck der Gasfüllung (z. B. solche von 10—20 cm Durchmesser mit einer Argonatmosphäre von 1 mm Druck), in denen wegen des großen Abstands der Elektroden die Wiedervereinigung der Ionen erheblich ist, zeigen daher ein deutliches Zurückbleiben der Stromstärke hinter der Lichtintensität, sobald man diese über eine gewisse Grenze steigert. Versucht man etwa durch Erhöhung der beschleunigenden Potentialdifferenz die Wiedervereinigung zu vermindern, so tritt leuchtende Entladung ein, bevor der beabsichtigte Zustand erreicht ist. Bei schwachem Licht ist auch bei diesen sehr großen Zellen die Proportionalität befriedigend, an solchen gewöhnlicher Größe (40 mm Durchmesser) läßt sie sich auch bei sehr hohen Beleuchtungsstärken (Sonnenlicht) sicher erreichen.

1) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **48**, 344, 625, 1893.
2) J. O. Griffith, Phil. Mag. **14**, 297, 1907.
3) H. Dember, Ber. d. kgl. sächs. Akad. d. Wiss. **64**, 266, 1912.

b) Störung durch den Vorschaltwiderstand.

Eine in ihrer Wirkung ähnliche Störung, insofern sie ebenfalls zu kleine Stromstärken bei wachsender Lichtintensität verursacht, kann durch den Vorschaltwiderstand hervorgerufen werden, den man zum Schutze der Zelle zwischen diese und die stromliefernde Akkumulatorenbatterie legen muß. Es ist ersichtlich, daß Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom überhaupt nur so lange erwartet werden darf, als die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zelle infolge der Belichtung nicht merklich abnimmt. Ist nun der Vorschaltwiderstand so groß, daß er mit dem des Gasinhalts der Zelle im Lichte vergleichbar wird, so sinkt offenbar die Elektrodenspannung, und der Photostrom wird kleiner, als es der Lichtstärke entspricht. Je größer die angewandte Lichtintensität, desto kleiner muß demnach der Vorschaltwiderstand gewählt werden, natürlich geschieht dies nicht ohne Gefahr für die Zelle, sobald man sich dem Entladungspotential nähert.

Zu anscheinend paradoxen Erscheinungen kann der Einfluß eines sehr hohen Vorschaltwiderstands führen, wenn die angelegte Spannung das Entladungspotential der Zelle schon im Dunkeln überschreitet.

Man beobachtet alsdann bei Lichtabschluß eine regelmäßige Folge schnell vorübergehender Einzelentladungen, die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden wird um so kürzer sein, je mehr man den Widerstand verringert. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer zeigt bei genügend rascher Folge der Teilentladungen eine kontinuierliche Einstellung. Läßt man nun Licht auf die Zelle fallen, so kann man je nach dem Verhältnis der Größe des Widerstands zur Lichtstärke nach Belieben eine Vergrößerung oder auch eine Verminderung des Galvanometerausschlags erzielen. Unter dem Einfluß des Lichts geht nämlich die diskontinuierliche Entladung in eine kontinuierliche über, die Elektrodenspannung bleibt dauernd unter dem Entladungspotential, die in gleichen Zeiten übergehende Elektrizitätsmenge kann im letzteren Falle kleiner wie bei der Dunkelentladung sein[1]).

Der Vorgang ist einem anderen, früher von uns beschriebenen verwandt, bei dem die diskontinuierlichen Entladungen einer Influenzmaschine in freier Luft zwischen einer Kathodenscheibe aus amalgamiertem Zink und einer Anodenkugel durch Belichtung der ersteren in einen kontinuierlichen Glimmstrom übergeführt werden unter gleichzeitiger Verminderung der mittleren Stromintensität[1]).

c) Dunkeleffekt und Nachwirkung.

Bei den genannten Abweichungen in dem Verhältnis der Stromstärke zur Lichtintensität handelte es sich im Grunde genommen um Fehler, die erst durch die angewandte Methode der Messung eingeführt werden, sie berühren die Natur des Photoeffekts selber nicht. Weniger einfach liegen die Ursachen bei einer Reihe von störenden Erscheinungen, die man durch die Worte: Dunkeleffekt, Nachwirkung, Trägheit[2]) kennzeichnen kann, und die zunächst vollständig den Eindruck hervorrufen, als lägen sie in der Natur der Elektronenemission an Alkalimetallen, nicht in der Konstruktion der Zelle begründet.

Wir möchten es indessen auf Grund einer eingehenden Untersuchung für höchst wahrscheinlich halten, daß diese Gruppe von Erscheinungen — wenn man von der äußerst geringen, vom Licht unabhängigen Elektronenemission am Kalium und Rubidium absieht, die mit Recht als Radioaktivität aufgefaßt wird — auf Störungen zurückzuführen sind, die durch das Glas der Zellen verursacht werden.

Der Dunkeleffekt besteht darin, daß eine Photozelle in lichtdichter Metallkapsel eingeschlossen und in normaler Weise so an eine Akkumulatorenbatterie angeschaltet, daß entweder das Alkalimetall die Kathode, oder die gegenüberstehende Elektrode die Anode bildet, eine gewisse, sehr schwache Elektrizitätsströmung erkennen läßt. Diese ist im allgemeinen zu groß, als daß sie sich bei Kalium- und Rubidiumzellen durch die Radioaktivität der beiden Elemente erklären ließe, tritt außerdem auch in gleicher Deutlichkeit an Cäsium- und Natriumzellen auf.

Nun läßt sich diese Erscheinung durch Anbringen geerdeter Schutzringe an den Zellen derart beeinflussen, daß ihre Natur als eine durch das Glas der Zellenwand verursachte Störung wohl mit Sicherheit angenommen werden darf.

In nebenstehender Figur (Fig. 1) bezeichnet der schraffierte Teil K die Alkalimetallfläche, P ist der durch das Glas geführte Platindraht, mittels dessen das Alkalimetall an den negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie angeschlossen werden kann, DA ist der bei A ringförmig ge-

1) Wahrscheinlich erklärt sich auf diese Weise ein anomaler (umgekehrter) Photoeffekt an Alkalimetallzellen, der von A. Sinding-Larsen in den Verhandlungen der Videnskabsselskabet, Christiania, 8. März 1912, beschrieben ist.

1) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **39**, 332, 1890 und **57**, 401, 1896.

2) Da sogenannte „Ermüdungserscheinungen" an Alkalimetallzellen nicht auftreten, so wird von ihnen im folgenden nicht die Rede sein.

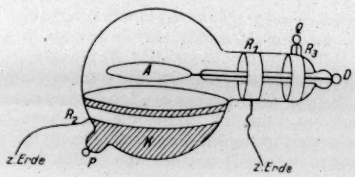


Fig. 1.

bogene Anodendraht, der in diesem Falle zu dem Meßinstrument (Galvanometer oder Elektrometer mit Nebenschluß) führt, durch das die von K ausgehenden negativen Ladungen zur Erde fließen. Bei einer anderen Schaltung ist DA mit dem positiven Pol der Ladebatterie verbunden, während die Meßvorrichtung an P angeschlossen ist. R_1 und R_2 sind Schutzringe aus Stanniol, die außen auf das Glas der Zelle geklebt sind, sie umgeben kreisförmig die eingeschmolzenen Drähte P und D, lassen aber ein Stück der Glaswand frei. R_3 bezeichnet einen im Innern der Zelle angebrachten Schutzring aus niedergeschlagenem Silber, durch einen eingeschmolzenen Platindraht Q kann er ebenso wie R_1 und R_2 geerdet werden.

Die Unentbehrlichkeit des Schutzringes R_1 leuchtet ohne weiteres ein, da ohne ihn ein Teilstrom über die Glasoberfläche zwischen P und D fließen würde, er darf daher unter keinen Umständen fehlen.

Eine Zelle, die man mit diesem Schutzringe allein ausgerüstet hat, zeigt nun den Dunkeleffekt sehr deutlich, d. h. nach Anlegung negativer Spannung an P beobachtet man an dem mit D verbundenen, vorher geerdet gewesenen Elektrometer auch bei völligem Lichtabschluß eine allmählich anwachsende negative Ladung. Läßt man nun die Ladespannung dauernd an der im Dunkeln gehaltenen Zelle liegen, so wird der nach jedesmaliger Unterbrechung der Erdleitung des Elektrometers beobachtete Ausschlag immer kleiner, um schließlich ganz zu verschwinden, die Zelle zeigt keinen Dunkeleffekt mehr. Diese Beobachtung ist inzwischen auch von den Herren E. Marx und K. Lichtenecker[1]) gemacht. Schaltet man nun die negative Spannung ab, überläßt die Zelle einige Stunden sich selbst, und setzt sie dann wieder unter Spannung, so ist sofort auch der Dunkeleffekt wieder vorhanden. Schneller erreicht man dasselbe, indem man Licht auf die Zelle fallen läßt, ja der Effekt ist jetzt weit größer als vorhin. Die Zelle verhält sich gerade so, als dauere die Elektronenemission vom Alkalimetall aus noch eine merkliche Zeit nach dem Belichten an, sie zeigt anscheinend eine photoelektrische Nachwirkung.

Versieht man nun die Zelle mit dem geerdeten Schutzring R_2, so werden sofort beide Störungen, Dunkeleffekt wie Nachwirkung, stark vermindert; ersterer ist in der Regel unmeßbar klein geworden, während von der letzteren noch ein deutlicher Rest bestehen bleibt. Es ist nun zu beachten, daß durch den neuen Schutzring zwar die Verbreitung freier Ladungen auf der Außenseite der Zelle von P aus verhindert wird, im Inneren aber eine solche noch möglich bleibt. Solche Ladungen der inneren oder äußeren Glaswand müssen nun aber gerade in der Weise wirken, daß sie die beiden Arten von Störungen veranlassen.

Gesetzt, die Zelle sei im Dunkeln an die Ladespannung bei P angeschlossen, das mit D verbundene Elektrometer sei geerdet. Ohne Schutzring R_2 verbreitet sich allmählich freie negative Elektrizität auf der äußeren Zellenwand und wirkt influenzierend auf die Anode A, bei Aufhebung der Erdleitung des Elektrometers zeigt dieses eine wachsende negative Ladung an. Erst wenn durch langen Anschluß der Zelle an die Ladespannung die Glaswand dasselbe konstante Potential angenommen hat, hört diese Wirkung auf. Sie tritt, soweit sie von außen sitzenden Ladungen herrührt, von vornherein nicht auf, wenn R_2 geerdet war. Daß nun eine vorhergehende Belichtung der Zelle den Dunkeleffekt vorübergehend stark vermehrt, so daß eine scheinbare Nachwirkung des Lichts zustande kommt, ist, wie wir zeigen zu können glauben, eine Folge der Glasleitung im Innern, und diese ihrerseits entspringt aus der Gegenwart von Alkalimetalldämpfen im Gasraum der Zelle.

Man findet nämlich zunächst, daß die Nachwirkung ausbleibt, wenn kein Alkalimetall zugegen ist. Es lassen sich Zellen aus Uvioglas herstellen, in denen das Alkalimetall durch eine Schicht metallischen Zinks oder Kadmiums ersetzt ist, die geradeso durch Sublimation im Vakuum hergestellt wird wie bei den Alkalimetallen. Die vorherige Versilberung der Kathodenfläche in der Zelle kann fortfallen, da beide Metalle völlig kohärente Überzüge bilden, die durch Erwärmen von denjenigen Stellen der Zelle ferngehalten werden, durch die das Licht einfallen soll. Solche Zellen, mit Argonfüllung, geben im Licht der Quecksilberbogenlampe Photoströme von derselben Größenordnung, wie man sie an Alkalimetallzellen bei mittlerer Lichtstärke (50 M.K.) beobachtet, die Nachwirkung fehlt aber gänzlich. Es muß daher bei Zink und Kadmium die Ursache fortfallen, die bei

1) E. Marx und K. Lichtenecker, Ann. d. Phys. 41, 150, 1913.

den Alkalimetallen eine Elektrizitätsbewegung längs der inneren Oberfläche der Glaswand der Zelle bewirkt.

Wir denken uns den Vorgang in folgender Weise. Bekanntlich reicht die geringe Dampfspannung der Alkalimetalle im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hin, um beliebige eingeführte Metallflächen in kürzester Zeit mit einer molekularen Schicht des Alkalimetalls zu überziehen. Wir wiesen dies vor Jahren mittels eines Schleifendrahts aus Platin nach, der in die Zelle eingeführt war und den wir von außen durch einen elektrischen Strom zum Glühen brachten[1]). Unmittelbar nach dem Glühen zeigte er im gewöhnlichen Licht keine Spur von Photoeffekt, aber schon nach wenigen Minuten ist dieser deutlich erkennbar, der Draht verhält sich, als sei er mit Alkalimetall bekleidet.

Wir nehmen nun an, was hiernach durchaus wahrscheinlich ist, daß auch die innere, völlig klare Glaswand der Zelle einen unsichtbaren Belag von Alkalimetall trägt, der einen sehr hohen Widerstand hat. Schließt man nun die Zelle im Dunkeln an eine Potentialdifferenz an, deren negativen Pol das Alkalimetall bildet, so verbreitet sich im Dunkeln freie negative Ladung langsam über diese molekulare Alkalimetallschicht der inneren Glaswand. Beim Belichten der Zelle einschließlich der gesamten Glaswand wird diese negative Ladung durch Elektronenstrahlung von eben derselben molekularen Metallschicht abgegeben, die Glaswand bleibt in dem angelegten Felde positiv geladen zurück. Wird nun das Licht wieder abgesperrt, so fließt von neuem eine negative Ladung auf die Glasfläche über, die zunehmende negative freie Spannung influenziert wiederum auf die Anode und erweckt den Anschein, als ob die photoelektrische Elektronenstrahlung noch andauere. Diese Nachwirkung ist abgeklungen, sobald die negative Aufladung der inneren Glaswand beendigt ist.

Durch einen geerdeten Schutzring an der inneren Glaswand, dicht oberhalb der Alkalimeterfläche, würde sich dieser Fehler wahrscheinlich ganz beseitigen lassen, doch gewönne man schwerlich dabei einen Vorteil, da nun eine andere Art von Störung, nämlich der noch zu besprechende elektrolytische Effekt zwischen diesem Schutzringe und dem Alkalimetall stark hervortreten würde. Eine äußere Umkleidung der Zelle mit einer geerdeten Metallbelegung beseitigt den Fehler nicht. Die hierdurch bewirkte Kapazitätsvermehrung würde vielmehr sowohl die Dauer der Aufladung wie der Entladung jener Oberflächenschicht verlängern. Dagegen dient der innere Schutzring R_3 dazu, den Elektrizitätsfluß über die innere Wand der Zelle von der Anode DA fernzuhalten.

Es ist wohl möglich, daß die von den Herren Marx und Lichtenecker (l. c.) angewandte metallische Hülle der Zellen die von ihnen beobachteten Anomalien verursacht hat. Daß es dagegen vorteilhaft ist, wie die beiden Herren angeben, die Belichtung durch eine Blende auf den zentralen Teil der Kaliumfläche einzuschränken, dürfte sich aus der zugleich erreichten Abschirmung des Lichts von den peripherischen Teilen der Glaswand erklären.

Unsere Auffassung von der Natur der Nachwirkung wird durch die Erfahrung von E. Henriot[1]) bestätigt, der durch Auskleiden der Zelle mit geerdetem Drahtnetz die Nachwirkung völlig beseitigte und den Dunkeleffekt an Kalium und Rubidium auf 10^{-16} Amp. für den Quadratzentimenter (entsprechend der Radioaktivität der beiden Metalle) herunterdrückte.

In scheinbarem Widerspruch mit der Vorstellung, daß die Nachwirkung auf der elektrostatischen Influenz einer allmählich wachsenden Ladung auf der Glaswand der Zelle beruht, steht der in einer früheren Arbeit[2]) von uns erwähnte Befund, daß ein magnetisches Querfeld die Nachwirkung vermindert. Man hat aber dabei zu unterscheiden, ob das Magnetfeld schon während der Belichtung bestand oder erst nach Lichtabschluß erregt wurde. Im ersteren Falle tritt in der Tat eine geringere Nachwirkung ein, im zweiten ist, wie wir uns jetzt überzeugten, das Magnetfeld ohne Einfluß. Die Hemmung im ersten Falle erklärt sich aber daraus, daß das Magnetfeld die im Licht von der Glaswand ausgesandten Elektronen zum Teil zu dieser zurückführt, d. h. daß es die Entladung oder gar Umladung des Glases erschwert. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß bei diesen Versuchen die beschleunigende Potentialdifferenz genügend tief (etwa 40 Volt) unter dem Entladungspotential der Zelle liegen muß, da sonst Stromstöße durch den Gasinhalt erfolgen, die natürlich der Wirkung des Magnetfeldes unterliegen.

Somit bestätigen auch die Versuche im magnetischen Felde in Übereinstimmung mit der Ansicht der Herren Marx und Lichtenecker den Schluß, daß die Nachwirkung wie der Dunkeleffekt mit einer Elektronenemission der Hauptsache nach nichts zu tun haben.

Da die Nachwirkung auch im ungünstigsten Falle, unmittelbar nach Abblendung des Lichts, keine stärkere Elektrizitätsströmung als etwa

1) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **43**, 237, 1891.

1) E. Henriot, C. P. **152**, 851, 1911.

2) J. Elster und H. Geitel, diese Zeitschr. **13**, 470, 1912.

10^{-13} bis 10^{-14} Amp. in den Zellen verursacht, so ist sie bei galvanometrischen Messungen des Photostroms von vornherein belanglos. Die angegebenen Schutzmaßregeln sind in diesem Falle überflüssig, wenigstens wenn die Außenwand der Zelle durch Natrium gut trocken gehalten wird. Beobachtet man mit größeren Empfindlichkeiten, wie bei Verwendung eines Einfaden- oder Quadrantelektrometers mit Xylol-Alkoholwiderstand als Nebenschluß, so läßt sich, wenn man auf äußerste Empfindlichkeit verzichtet, die Größe des Widerstands so wählen, daß weder der Dunkeleffekt noch die Nachwirkung auf die Messungen einen merklichen Einfluß üben. Mißt man dagegen die Stärke des Photostroms durch die reziproke Zeitdauer der Aufladung eines isolierten Systems, so können die beiden Störungen von erheblicher Größe werden. In diesem Falle, d. h. bei Messung der geringsten noch erreichbaren Lichtstärken, wird man die durch diese Störungen verursachten Fehler, auch wenn alle Vorsichtsmaßregeln getroffen sind sie auszuschließen, immer durch einen besonderen Versuch bei völligem Lichtabschluß zu bestimmen suchen und in Abrechnung bringen.

Wir vermuten, daß auch die von Herrn P. Koch[1]) bei seinem photoelektrischen Registrierphotometer an unseren Zellen beobachtete Trägheit mit der Nachwirkung zusammenhängt. Wenigstens fanden wir, daß die von Koch beschriebene Erscheinung ganz besonders deutlich an solchen Zellen auftrat, die auch die Nachwirkung stark zeigten. Durch Anbringung des äußeren Schutzringes (R_2) um den Kathodendraht ließ sich zugleich mit der Nachwirkung auch die Trägheit — soweit wir feststellen konnten — beseitigen, sie dürfte daher ebenfalls auf Ladungserscheinungen des Glases beruhen.

Ob auch das von H. Dember (l. c.) beobachtete Zurückbleiben des Photostroms hinter der Lichtstärke auf Störungen durch Glasladung zurückführbar ist, scheint uns zweifelhaft. Es gelang uns nicht, die Erscheinung in dem beschriebenen Sinne zu erhalten.

d) Stromschwankungen.

Bei den soeben beschriebenen Störungen, dem Dunkeleffekt wie der Nachwirkung, beobachtet man, wie bereits erwähnt, sobald die beschleunigende Spannung dem Entladungspotential nahe ist, stoßweise Schwankungen in der Einstellung des Elektrometers, die eine genaue Ablesung erschweren oder gar unmöglich machen.

Herr Edgar Meyer war so freundlich, uns auf die Möglichkeit des Auftretens dieser Erscheinung aufmerksam zu machen, von der er wohl mit Recht vermutet, daß es sich dabei um Schwankungen der Stoßionisation als Folge der ungleichen Weglängen der Elektronen im Gasraum der Zelle handelt.

Die geringste Menge einfallenden Lichts, die elektronenvermehrend wirkt, vermindert, wie es auf Grund der Theorie von E. Meyer[1]) zu erwarten ist, die Amplitude der Schwankungen. Rein praktisch kann man diese Störung, wenn sie bei der Lichtmessung äußerst schwacher Objekte unbequem wird, durch Anschaltung einer passenden Kapazität soweit abdämpfen, daß eine Ablesung des Elektrometers ermöglicht wird.

e) Elektrolytische Störungen.

Außer den beiden soeben besprochenen Formen der Dunkelwirkung gibt es noch eine von J. W. Woodrow[2]) und S. H. Anderson[3]) bemerkte allmähliche negative Aufladung des Alkalimetalls einer unter völligem Lichtabschluß gehaltenen Zelle, deren Anode geerdet ist. Es können Grenzladungen bis zu 2 Volt auftreten, die in Zeiträumen bis zu mehreren Stunden erreicht werden. Erhöhte Temperatur kürzt die Dauer der Aufladung ab.

Woodrow erklärt die Erscheinung durch die Annahme einer Emission positiver Ionen von dem Alkalimetall (Kalium, Cäsium und *Na-K*-Legierung) aus, die mit steigender Temperatur — analog der glühelektrischen Ionenemission — schnell zunehmen soll.

H. Thirring[4]), der zunächst die Tatsache der negativen Aufladung der Alkalimetalle bestätigte, führt sie auf die Potentialdifferenz zwischen den letzteren und dem Material der zweiten Elektrode zurück, wobei der durch die β-Strahlung des Kaliums ionisierte Gasinhalt der Zelle die Rolle eines Elektrolyten spielt. Verstärkt man die Ionisierung des Gases durch ein von außen hineingeleitetes Bündel von β-Strahlen eines Radiumpräparats, so wird die von Woodrow beobachtete Aufladung des Alkalimetalls in weit kürzerer Zeit erreicht.

Wir stimmen Herrn Thirring darin zu, daß die Erscheinung elektrolytischen Ursprungs ist, nur möchten wir als den wesentlich in Betracht kommenden Elektrolyten das Glas der Zelle bezeichnen. Man überzeugt sich leicht davon, daß man zwischen einem Alkalimetall im Inneren einer evakuierten Glaskugel und einer außen angebrachten Stanniolbelegung eine kon-

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **38**, 507, 1912.

1) Edgar Meyer, diese Zeitschr. **11**, 215, 1910.
2) J. W. Woodrow, Physical Review **35**, 203, 1912.
3) S. H. Anderson, Physical Review **35**, 239, 1912.
4) H. Thirring, diese Zeitschr. **14**, 406, 1913.

stante am Elektrometer in weniger als einer Minute erreichte Potentialdifferenz bis gegen 2 Volt abliest, bei der das Alkalimetall negativ gegen die Belegung ist. Bei gelindem Erwärmen des Glases (auf etwa 100° C) nimmt dessen Leitfähigkeit so zu, daß das Element Kalium—Glas—Zinn am Galvanometer eine Stromstärke von 10^{-9} Amp. pro cm² der Belegung gibt. Diese Erscheinungen der Glasleitung sind längst bekannt und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Temperatur mehrfach untersucht[1]). Ist an Stelle der äußeren Belegung irgendwo entfernt von dem Alkalimetall eine Platinelektrode in die Zellenwand eingeschmolzen, so wird, da der Widerstand des zwischenliegenden Glasstückes jetzt weit größer ist, die Aufladung langsamer erfolgen, ja sie kann bei gut isolierendem Glasmaterial durch die natürlichen Spannungsverluste verdeckt werden. Durch Temperaturerhöhung des Glases läßt sie sich aber mit Sicherheit wieder herbeiführen.

Für die Annahme einer positiven Ionenemission an Alkalimetallen liegt demnach auch unserer Meinung nach kein Grund vor. Im übrigen ist die etwaige Störung photometrischer Messungen durch die elektrolytische Wirkung des Glases der Zelle, die den beiden vorher besprochenen Dunkeleffekten dem Sinne nach entgegengesetzt ist, fast immer zu vernachlässigen, da das an die Zelle angelegte beschleunigende Potential die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Alkalimetall und Anode meist weit überwiegt und die elektrische Leitfähigkeit des Glases der Zelle bei gewöhnlicher Temperatur gegen die des Gasraums auch bei schwächstem Licht sehr klein ist.

2. Die Messungen von Photostrom und Lichtstärke.

a) Die Einrichtung der Zellen und die Messung des Stroms.

Zur experimentellen Prüfung der Proportionalität zwischen dem Photostrom und der Intensität des die Zelle treffenden Lichts bedienten wir uns der bequemen Vorrichtung, die wir kürzlich als lichtelektrisches Photometer beschrieben haben[2]). Wir hatten zwei Exemplare davon zur Verfügung, in der lichtdichten Kapsel des einen war eine Natriumzelle eingeschlossen, deren Metallfläche in bekannter Weise mit einer sehr empfindlichen, goldgelben Schicht überzogen war, das andere enthielt eine Kaliumzelle mit blauer Oberfläche. Das Material der Zellen bestand aus Uviolglas, der Gasinhalt war Argon von 0,5—1,0 mm Druck. Das Innere der Photometerkapsel wurde durch Natrium trocken gehalten, die Anoden der Zellen waren von geerdeten Schutzringen umgeben.

Das zylindrische Ansatzrohr der beiden Photometer, das nur für Messungen der Sonnenstrahlung bestimmt ist, wurde entfernt und an seiner Stelle allein der kurze Metallstutzen belassen, der die Irisblenden und die Verschlußklappen trägt.

Die beschleunigende Spannung der Zellen entnahmen wir aus einer Zehnderschen Akkumulatorenbatterie von 100 Elementen, die angewandten Belastungen lagen zwischen 4 bis 200 Volt. Bei hohen Potentialen lag in der Zuleitung zur Zelle ein Drahtwiderstand von 3000 bis 4000 Ω.

Neben diesen vollständigen Photometereinrichtungen benutzten wir bei einigen Versuchen im völlig abgedunkelten Zimmer noch eine dritte Uviolzelle mit gefärbtem Kalium, die frei aufgestellt war. Die Intensität des Photostroms maßen wir an einem Drehspulgalvanometer, dessen Empfindlichkeit bei 2 m Skalenabstand $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. für den Skalenteil betrug, für stärkere Ströme ließ sich die Empfindlichkeit auf $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ Amp. heruntersetzen. Bei passend gewählter Potentialdifferenz an der Zelle kamen wir mit dem Galvanometer aus in einem Intensitätsbereich der Beleuchtung, das alle Stufen vom Sonnenlicht herab bis gegen 1,5 M.K. umfaßte.

Für Beleuchtungsstärken unter dieser Grenze ließ sich der Photostrom am Galvanometer auch bei der höchsten zulässigen Spannung nicht mehr mit der nötigen Genauigkeit messen, wir verwandten daher bei kleineren Lichtintensitäten ein Dolezalekssches Elektrometer zur Strommessung. Der negative Pol der Akkumulatoren lag, wie immer, an der Alkalimetallfläche, der gegenüberstehende Anodendraht (Platinring) stand mit dem nicht geerdeten Quadrantenpaar in Verbindung, den Erdschluß bildete ein Xylolwiderstand von $4{,}4 \cdot 10^{10}$ Ω, der nötigenfalls durch einen höheren von $1{,}7 \cdot 10^{11}$ Ω ersetzt werden konnte. Da das Elektrometer eine Empfindlichkeit von 300 Skalenteilen für das Volt hatte, so entsprach einem Skalenteil bei dem erstgenannten Widerstande eine Stromstärke von etwa $8 \cdot 10^{-14}$, bei dem zweiten von $2 \cdot 10^{-14}$ Amp. Alle Zuleitungen zu dem Elektrometer verliefen in geerdeten Metallröhren.

Da bei der Messung schwacher Lichtintensitäten jedes Nebenlicht aus dem Beobachtungsraum fern gehalten werden mußte, so wurde zur Skalenbeleuchtung ein in lichtdichtem Gehäuse eingeschlossenes 4-Volt-Glühlämpchen benutzt, dessen Licht aus einem kleinen, mit gelbem Glas bedeckten Fenster nur gegen den gerade

1) Vgl. darüber R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Glas und Bergkristall. Dissertation, Göttingen 1913.

2) J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschr. 13, 739, 1912.

gebrauchten Teil der Skala gerichtet wurde, Pappschirme und schwarze Tücher hielten das an der Skala diffus reflektierte Licht von dem Standort des Photometers fern. Falls sich dennoch eine schwache Einwirkung des Nebenlichts bemerklich machte, so wurde sie gemessen und in Rechnung gezogen.

b) Die Lichtquellen.

Neben der Zelle und dem Meßapparat für den Photostrom ist der wichtigste Teil des Apparats eine Lichtquelle konstanter Intensität, von der ein genau bestimmbarer Bruchteil auf die Zelle geleitet werden kann.

Sehr geeignet zu diesem Zweck ist ein Paar axial in einem geschwärzten Metallrohr hintereinandergeschalteter großer Nicols, durch die ein durch eine Blende begrenztes Bündel paralleler Strahlen einfällt, und von denen der eine Nicol drehbar ist. Die durchgelassene Lichtmenge ist dann dem Quadrat des Sinus des Azimuts proportional, wenn man dieses von der Dunkelstellung an rechnet.

Man würde auf diesem Wege zu beliebig kleinen noch angebbaren Bruchteilen der bei Parallelstellung der Nicols durchgelassenen Intensität gelangen können, wenn sich nicht in der Nähe des Azimuts Null aus dem innerhalb der Nicols diffus verbreiteten Lichte eine Störung ergäbe. Man erkennt bei Durchsicht mit freiem Auge, daß es nicht möglich ist, bei gekreuzten Nicols und einigermaßen hellem Licht das Gesichtsfeld absolut dunkel zu erhalten, auch die Zelle zeigt unter diesen Umständen bei genügender Empfindlichkeit noch eine schwache Beleuchtung an. Erforderlichenfalls hat man diesen Fehler gesondert zu bestimmen und abzurechnen. Dabei ist es zweckmäßig, zur Erzielung geringer Beleuchtungen von vornherein nicht zu nahe an die Dunkelstellung heranzugehen, und die Abschwächung des Lichts nicht ausschließlich mittels der Nicols, sondern primär schon durch Abstufung der Lichtquelle selbst zu erreichen. Wir haben deshalb der Reihe nach die Sonne, die Quecksilberbogenlampe, eine 32kerzige Nernstlampe und ein 2-Volt-Glühlämpchen als primäre Lichtquelle benutzt, in allen Fällen konnte noch eine weitere Unterteilung der Lichtstufen vorgenommen werden, bei den ersten Quellen durch Einschalten eines farbigen, absorbierenden Glases, bei den Glühlämpchen durch Vorlegen von Widerständen in den Betriebsstrom. Für die allertiefsten Stufen der Lichtstärken, bei der das Auge zur vorherigen Einstellung der Nicols nicht mehr ausreichte, haben wir auf diese Methode überhaupt verzichtet und auf die der Addition zweier vorher gemessenen sehr kleinen Lichtintensitäten zurückgegriffen.

Von den beiden Nicols blieb der der Zelle zugewandte in unveränderter Lage, dagegen konnte der gegen die Lichtquelle gerichtete um seine Achse gedreht und die Drehung an einem Teilkreise abgelesen werden. Man erreicht auf diese Weise, daß die Polarisationsebene des auf die Zelle fallenden Lichts dieselbe bleibt, während nur seine Intensität sich ändert, es kann also die Orientierung der Lichtschwingungen durch den drehbaren Nicol auf den Photostrom keinen Einfluß haben.

c) Beispiele von Messungsreihen.

Um zu zeigen, wie nahe die für verschiedene Stellungen des drehbaren Nicols beobachteten Photoströme mit den auf Grund genauer Proportionalität berechneten übereinstimmen, lassen wir zwei Messungsreihen an Sonnenlicht in ausführlicher Darstellung folgen. Es wurden folgende Azimute: $\varphi = 90^0$, 60^0, 45^0, 30^0, 0^0 angewandt, entsprechend den Lichtstufen 1, $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$, 0.

Datum 17.2.1913, Himmel wolkenlos. Sonnenhöhe während der Dauer der Messungen von 26^0 bis 29^0. Meßinstrument: Drehspulgalvanometer, 1 Skalenteil $= 1{,}05 \cdot 10^{-8}$ Amp. Belastung der Zelle 20 Volt.

Tabelle I.

Photometer mit Natriumzelle.

Azimut	Strom in $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ Amp. a	b	Mittel aus a und b	Vorausberechnetes Mittel	Differenz
90^0	118,1	119,1	118,6	—	—
60	87,5	88,8	88,2	88,5	−0,3
45	58,0	59,8	58,9	59,0	+0,1
30	28,2	29,2	28,7	29,5	−0,8
0	0,0	0,0	0,0	—	—

In Tabelle II erkennt man einen Restbetrag des Photostroms bei $\varphi = 0^0$, der etwa 1 Proz. des für $\varphi = 90^0$ beobachteten ausmacht, die Störung rührte vom Nebenlicht her und ist in Abrechnung gebracht.

Die unter a, b, c aufgeführten Messungsreihen wurden unmittelbar hintereinander gewonnen, man sieht dabei kleine Schwankungen, die teils von der Veränderung der Sonnenhöhe, teils von wechselnder Transparenz der Luft herrühren. Auch bei künstlichen Lichtquellen sind solche Intensitätsänderungen nicht völlig zu vermeiden, sie machen sich natürlich um so mehr bemerklich, je längere Zeit die Beobachtungsreihen in Anspruch nehmen.

Tabelle II.

Photometer mit Kaliumzelle.

Azimut	Strom in $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ Amp.			Mittel aus $a\,b\,c$, verringert um den durch Nebenlicht verursachten Betrag	Vorausberechnetes Mittel	Differenz
	a	b	c			
90°	302,0	297,2	299,6	296,6	—	
60	223,0	221,8	222,4	219,4	222,5	—3,1
45	151,0	151,2	151,1	148,1	148,3	—0,2
30	76,5	77,2	76,8	73,8	74,2	—0,4
0	3,0	2,9	3,0	0,0	—	

d) Abschätzung der Beleuchtungsstärken.

Die in jedem Falle angewandten Lichtintensitäten für $\varphi = 90^0$ sind bei der Nernstlampe sowohl wie bei den 2-Volt-Metallfadenlämpchen durch photoelektrische Vergleichung mit einer Normal-Hefnerlampe in 1 m Abstand von der Zelle gemessen. Die so gefundene photoelektrische Intensität ist nicht mit der optischen identisch, in einigen Fällen haben wir auch die letztere zur Kontrolle mit einem einfachen Fettfleckphotometer bestimmt; bei glühenden Kohlen- oder Metallfadenlampen liegen die photoelektrisch und optisch gefundenen Werte nahe beieinander, da die Farbe ihres Lichts der der Amylazetatflamme nahe kommt.

Die Vorrichtung für die Bestrahlung der Zelle mit dem schwachen Licht des Metallfadenlämpchens mußte mit besonderer Sorgfalt so getroffen werden, daß kein Nebenlicht in den Beobachtungsraum gelangen konnte. Das höchstens mit 1 Volt betriebene Lämpchen L (Fig. 2)

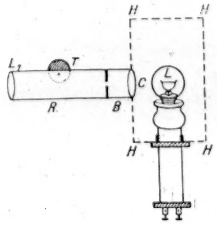


Fig. 2.

war in einen Metallkasten H eingeschlossen. Der Faden fiel mit seiner Längsrichtung in die Achse des zylindrischen Ansatzrohrs R, C ist eine Linse, die das Licht des Fadens im Mittelpunkte einer kreisförmigen Blende B vereinigte. Die achromatische bikonvexe Linse L_1, durch den Trieb T verstellbar, macht das austretende Strahlenbündel parallel. Zwischen L_1 und die Zelle wurde die Polarisationsvorrichtung eingeschaltet. Die Auswertung der für $\varphi = 90^0$ auf die Zelle fallenden Beleuchtung geschah, wie bemerkt, durch direkte Vergleichung mit der Amylazetatlampe. Durch Einschaltung weiterer verdeckt gehaltener Lämpchen in den Stromkreis als Widerstände wurden vier Intervalle der primären Lichtstärke hergestellt, die letzte Stufe gab für $\varphi = 30^0$ als unterste Beleuchtungsintensität $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ M.K. (Es muß bemerkt werden, daß gewöhnliche Schieberwiderstände zu unsichere Kontakte geben, als daß die Lichtstärke konstant gehalten werden könnte. Auch die vorgeschalteten Lämpchen gaben nur dann unveränderliche Schwächung des Stroms, wenn alle Kontakte gut verlötet waren.)

Für die optische Helligkeit der Quecksilberbogenlampe bei 4 Amp. und 140 Volt Belastung legten wir die von der Bezugsquelle (Heraeus) angegebene Zahl (3000 N.K.) zugrunde, da eine direkte Vergleichung auf photoelektrischem Wege mit der Amylazetatlampe wegen der Ungleichheit der Farbe keinen Sinn gehabt hätte.

Um nun, wenigstens schätzungsweise, die Beleuchtung auswerten zu können, die die Zelle in 1 m Abstand von der Bogenlampe traf, wenn deren Licht die beiden Nicols passiert hatte ($\varphi = 90^0$), ließen wir das Licht der Lampe zunächst durch eine Platte aus gewöhnlichem Glase einfallen. Durch dieses Strahlenfilter wird der größte Teil des Ultraviolett ausgeschaltet, der bei der oben angegebenen optischen Lichtstärke nicht in Betracht kommt, aber photoelektrisch durch das Uviolglas der Zellen noch von starker Wirkung gewesen wäre. Wir erhielten so einen bestimmten Galvanometerausschlag. Wurde nun nach Entfernung der Glasplatte ein Glaskondensor zum Parallelmachen des Lichts zugleich mit der Polarisationsvorrichtung für das Azimut 90° eingeschaltet, so ging der Ausschlag auf $^8/_{15}$ seines Betrages zurück. Vernachlässigen wir die Schwächung der sichtbaren Helligkeit durch das eingeschaltete Glasfilter, so würde durch die polarisierende Vorrichtung noch eine Beleuchtungsstärke von 1600 M.K. hindurchgegangen sein.

Beim Azimut von 30° erhielt man demnach etwa 400 M.K. Um noch eine Stufe tiefer

Tabelle III.

Datum	Art der Zelle	Lichtquelle	Belastung der Zelle	Photostrom für Azimute φ						Lichtstärke für $\varphi = 90$ in M.K.	Es diente als Meßinstrument	Wert eines Skalenteils in Amp.	Bemerkungen
					90^0	60^0	45^0	30^0	0^0				
1913 17. II., erste Reihe	Natriumzelle in Photometerkapsel	Sonne	20 Volt	beob.	110,5	82,0	54,6	28,1	0,0	87000	Das Galvanometer	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	
				ber.	—	82,9	55,2	27,6	—				
				Diff.		−0,9	−0,6	+0,5					
17. II., zweite Reihe	dasselbe	dieselbe	20 Volt	beob.	118,6	88,2	58,9	28,7	0,0	87000	dasselbe	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	
				ber.	—	88,8	59,2	29,6	—				
				Diff.		−0,6	−0,3	−0,9					
17. II., dritte Reihe	Kaliumzelle in Photometerkapsel	dieselbe	20 Volt	beob.	296,6	219,4	148,1	73,8	0,0	87000	dasselbe	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	
				ber.	—	222,5	148,3	74,2	—				
				Diff.		−3,1	−0,2	−0,4					
14. II., erste Reihe	Natriumzelle in Photometerkapsel	Quarz-Quecksilberlampe	4 Volt	beob.	35,0	25,8	17,5	8,6	0,0	1600	dasselbe	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	26,3	17,5	8,75	—				
				Diff.		−0,5	0,0	−0,15					
14. II., zweite Reihe	dasselbe	dieselbe	20 Volt	beob.	63,2	47,7	31,9	15,9	0,0	1600	dasselbe	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	47,4	31,6	15,8	—				
				Diff.		+0,3	+0,3	+0,1					
14. II., dritte Reihe	dasselbe	dieselbe	40 Volt	beob.	98,3	74,0	47,8	24,5	0,0	1600	dasselbe	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	74,25	49,5	24,75	—				
				Diff.		−0,25	−1,7	−0,25					
14. II., vierte Reihe	dasselbe	dieselbe	120 Volt	beob.	68,6	50,4	33,0	16,0	0,0	1600	dasselbe	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	
				ber.	—	51,5	34,3	17,15	—				
				Diff.		−1,1	−1,3	−1,2					
14. II., fünfte Reihe	Kaliumzelle in Photometerkapsel	dieselbe	80 Volt	beob.	68,7	50,2	33,0	17,0	0,0	1600	dasselbe	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	
				ber.	—	51,6	34,4	17,2	—				
				Diff.		−1,4	−1,4	−0,2					
14. II., sechste Reihe	Kaliumzelle, frei aufgestellt	dieselbe	80 Volt	beob.	60,8	45,0	30,7	15,6	0,0				
				ber.	—	45,6	30,4	15,2	—				
				Diff.		−0,6	+0,3	+0,4					

Tabelle III (Fortsetzung).

Datum	Art der Zelle	Lichtquelle	Belastung der Zelle		Photostrom für Azimute φ					Lichtstärke für $\varphi = 90$ in M.K.	Es diente als Meßinstrument	Wert eines Skalenteils in Amp.	Bemerkungen
					90^0	60^0	45^0	30^0	0^0				
14. II., siebente Reihe	Kaliumzelle, frei aufgestellt	Quarz-Quecksilberlampe	4 Volt	beob.	159,0	118.0	79,0	39,0	0,0	1600	Das Galvanometer	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	119,1	79,4	39,7	—				
				Diff.		—1,1	—0,4	—0,7					
2. II.	Natriumzelle in Photometerkapsel	dieselbe	130 Volt	beob.	62,42	46,90	31,12	15,62	0,0	320	dasselbe	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$	Einfallendes Licht diffus. Mittelwerte aus vier Beobachtungsreihen.
				ber.	—	46,83	31,22	15,61	—				
				Diff.		+0,07	—0,10	+0,01					
21. II., erste Reihe	Kaliumzelle in Photometerkapsel	Nernstlampe	130 Volt	beob.	64,0	48,0	31.3	16,0	0,0	12,8	dasselbe	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	48,0	32,0	16,0	—				
				Diff.		0,0	—0,7	0,0					
21. II., zweite Reihe	dasselbe	dieselbe	130 Volt	beob.	29,7	23,1	15.4	8,4	0,0	6,0	dasselbe	$5 \cdot 10^{-10}$	
				ber.	—	22,3	14,8	7,42	—				
				Diff.		+0,8	+0,6	+1,0					
24. II., erste Reihe	dasselbe	2-Volt-Glühlämpchen	4 Volt	beob.	87,1	64,5	43,8	21,7	0,0	0,63	Das Elektrometer	$8 \cdot 10^{-14}$	
				ber.	—	65,4	43,6	21,8	—				
				Diff.		—0,9	+0,2	—0,1					
24. II., zweite Reihe	dasselbe	dasselbe	124 Volt	beob.	155,2	116,2	78,2	40,3	2,5	0,021	dasselbe		Die Werte unter $\varphi = 0$ sind Störungen durch Nebenlicht und werden in Abrechnung gebracht.
				ber.	—	117,1	78,9	40,7	—				
				Diff.		—1,1	—0,7	—0,4					
24. II., dritte Reihe	dasselbe	dasselbe	128 Volt	beob.	58,0	42,8	31,0	17,8	5.5	0,0062	dasselbe		
				ber.	—	44,8	31,7	18,6	—				
				Diff.		—2,0	—0.7	—0,8					
24. II., vierte Reihe	dasselbe	dasselbe	128 Volt	beob.	124,3	94,0	66,0	34.5	4,0	0,0022	dasselbe	$2 \cdot 10^{-14}$	
				ber.		94,2	64,2	34,1	—				
				Diff.		—0,2	+1,8	+0.4					

Tabelle IV.

Datum	Art der Zelle	Art des wirksamen Lichts	Belastung der Zelle in Volt	L_1 in 10^{-13} Amp.	L_2 in 10^{-13} Amp.	$L_1 + L_2$ beob.	$L_1 + L_2$ ber.	Differenz
1913 23. I.	Kolloides Natrium in Argon	mit Blaufilter	100	10,3	27,5	37,1	37,8	0,7
24. I.	dasselbe	ohne Blaufilter	100	15,2	42,3	57,2	57,5	0,3
24. I.	dasselbe	mit Blaufilter	180	13,0	43,0	55,0	56,0	1,0
25. I.	Kolloides Kalium in Argon	ohne Blaufilter	100	14,1	43,5	57,8	57,6	0,2
25. I.	dasselbe	mit Blaufilter	180	15,1	44,5	58,8	59,6	0,8
25. I.	dasselbe	ohne Blaufilter	200	17,9	61,2	78,2	79,1	0,9

gehen zu können, schalteten wir ein zweites Strahlenfilter von Jenenser Blauglas ein, das die Intensität des Lichts (wiederum photoelektrisch gemessen) auf $^1/_5$ abschwächte, für das Azimut 90° würde dies 320 M.K., für 30° 80 M.K. ergeben.

Ähnlich verfuhren wir beim Sonnenlichte: der bei freiem Einfall der Sonnenstrahlen galvanometrisch gemessene Photostrom (100 Skalenteile) ging nach Einschaltung der Polarisationsvorrichtung auf 33 Skalenteile zurück, für das Azimut $\varphi = 90°$ ist demnach als Beleuchtungsstärke der dritte Teil des direkten Sonnenlichts zu rechnen (nach einer verbreiteten Schätzung würde dieser Bruchteil 87000 M.K. betragen).

Es handelte sich, wie wir zur Vermeidung von Mißverständnissen noch einmal hervorheben, bei diesen Schätzungen nur um eine ungefähre Angabe der Absolutwerte der optischen Beleuchtungsstärke für jedes Intervall; die Zahlen werden bei der Quecksilberbogenlampe und dem Sonnenlicht möglicherweise mit starken Fehlern behaftet sein. In der Anwendung der Photozelle zur Vergleichung der Lichtquellen mit der Normalkerze oder zur Bestimmung der Schwächung des Lichts durch die eingeschalteten Medien liegt nicht etwa eine Petitio principii, nämlich schon die Voraussetzung von Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom; diese Proportionalität wurde vielmehr in jedem einzelnen Intervall durch Veränderung des Azimuts von 90° über 60°, 45° bis 30° besonders geprüft. Bei den kleinsten Lichtstärken decken sich diese Intervalle teilweise, so daß für diese eine zusammenhängende Abstufung der Beleuchtung bis etwa auf den tausendsten Teil des größten Betrages entsteht.

e) Zusammenstellung aller Ergebnisse an Beleuchtungsstärken bis 0,00055 M.K.

Die Ergebnisse aller Messungen sind vollständig in Tabelle III zusammengestellt, sie scheinen uns die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom zweifellos zu beweisen.

f) Additive Messungen an schwächsten Lichtquellen.

Die Frage, ob auch bei den kleinsten herstellbaren Lichtintensitäten noch Proportionalität zwischen ihnen und den zugehörigen Photoströmen besteht, ist offenbar von größter Bedeutung für die Verwendbarkeit der Alkalimetallzellen zur Photometrie von Sternhelligkeiten.

Wir haben deshalb eine Anordnung getroffen, durch die die Verhältnisse, wie sie in der Praxis solcher Messungen vorkommen können, nachgeahmt wurden.

Als künstliche Sterne dienten zwei hintereinander geschaltete, von einem Akkumulator gespeiste, schwach leuchtende 2-Volt-Lämpchen L_1 und L_2, die sehr nahe beieinander standen. Durch abnehmbare schwarze Papphüllen konnten sie je nach Bedarf verdeckt werden, ihre Entfernung von der Zelle des Photometers betrug 9 m. Vor dem letzteren in 1 m Abstand war eine Sammellinse von 24 cm Durchmesser aufgestellt, die das Licht diffus auf die Zelle warf. Die Lichtstärke von L_2 wurde photoelektrisch zu $^1/_{2200}$ N.K. bestimmt, L_1 betrug rund $^1/_3$ L_2. Am Orte der Linse würde demnach L_2 eine Beleuchtung von $7{,}1 \cdot 10^{-6}$ M.K., L_1 eine solche von $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ M.K. hervorrufen.

In der vorstehenden Tabelle IV teilen wir einige Messungen an den künstlichen Sternen mit.

Wir glauben aus diesen Messungen auf das Bestehen von Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom auch innerhalb solcher Beleuchtungsstufen schließen zu dürfen, wie sie bei Messungen von Sternhelligkeiten mittels großer Refraktoren vorkommen können.

Schließlich bemerken wir noch, daß bei diesen schwächsten Lichtintensitäten auch die Messung durch die reziproke Zeit der Aufladung eines aus Elektrometer und angeschalteter Kapazität bestehenden Systems bequem ist und gute Resultate gibt, wenn man den Dunkeleffekt — soweit er bei Anwendung der oben genannten Schutzvorrichtungen sich noch be-

merklich macht — gesondert bestimmt und abrechnet.

Die Mittel zu den vorstehenden Untersuchungen sind z. T. einer uns von der Jagorstiftung in Berlin überwiesenen Beihilfe entnommen.

Der Hauptinhalt der Mitteilung läßt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Es werden die Störungen besprochen, die bei photometrischer Messung mit Hilfe von Alkalimetallzellen vorkommen können. Insbesondere der Dunkeleffekt und die Nachwirkung der Belichtung werden auf Ladungserscheinungen der Glaswand der Zellen zurückgeführt, und Mittel zu ihrer Beseitigung angegeben.

Es folgt die Darstellung einer Reihe von Messungsresultaten, aus denen die Proportionalität von Photostrom und Beleuchtungsstärke hervorgeht, während die letztere zwischen $^1/_3$ des Sonnenlichts und etwa $6 \cdot 10^{-4}$ M.K. abgeändert wird. Die Anwendung der Alkalimetallzellen zur Photometrie von Sternhelligkeiten in lichtstarken Fernrohren liegt innerhalb des Bereichs des Möglichen.

(Eingegangen 3. Juli 1913.)

Zur Frage nach der komplexen Natur des Radioaktiniums und der Stellung des Aktiniums im periodischen System.

Von Otto Hahn und Lise Meitner.

In neuerer Zeit ist die Aktiniumreihe mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; trotzdem — wohl hauptsächlich infolge der Spärlichkeit des Materials — gibt es hier eine ganze Reihe von Fragen, deren sichere Beantwortung noch aussteht. Beispielsweise ist für Aktinium weder die Stelle der Uranreihe, von der es sich abzweigt, noch seine Stellung im periodischen System mit Sicherheit festgelegt. Beim Radioaktinium ist neuerdings die Frage nach seiner komplexen Natur sehr aktuell geworden. Die Entscheidung dieser Frage läßt wieder gewisse Rückschlüsse auf die Stellung des Aktiniums zu. Auf diesen Punkt soll am Schlusse der Arbeit kurz eingegangen werden.

1. Über die komplexe Natur des Radioaktiniums.

Für die komplexe Natur des Radioaktiniums sprechen eine ganze Reihe von Punkten.

Wir haben früher gelegentlich unserer Untersuchungen über die β-Strahlen der Radioelemente[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß die radioaktiven Produkte entweder nur α-Strahlen oder nur β-Strahlen emittieren. Das gleichzeitige Auftreten beider Strahlenarten bei einer und derselben Substanz mußte danach als Hinweis betrachtet werden, daß die Substanz komplex ist. Als wir später beim Radioaktinium neben der bekannten α-Strahlung eine charakteristische β-Strahlung nachwiesen[1]), ergab sich daraus die Folgerung, daß Radioaktinium kein einheitlicher Körper sei. Versuche, dies experimentell nachzuweisen, führten damals zu keinem positiven Resultat.

Inzwischen haben Geiger und Nuttall[2]) gezeigt, daß zwischen der Lebensdauer der Radioelemente und der Reichweite der von ihnen emittierten α-Strahlen eine einfache Beziehung besteht, derzufolge man die eine Größe aus der anderen bestimmen kann. Nun fanden Geiger und Nutall für den Durchdringungsbereich der α-Strahlen des Radioaktiniums einen höheren Wert, als der Halbwertszeit von 19,5 Tagen entspricht. Sie schlossen daher[3]), daß Radioaktinium komplex sei, derart, daß der Körper von 19,5 Tagen Halbwertszeit (Radioaktinium 1) nur β-Strahlen emittiert und sich dabei in ein α-strahlendes Produkt (Radioaktinium 2) von etwa 1,5 Tagen Halbwertszeit verwandelt. Einige von ihnen selbst vorgenommene Trennungsversuche hatten keinen Erfolg.

In jüngster Zeit ist von Russell und Chadwick[4]) eine kurze Notiz erschienen, in der sie angeben, daß sie Radioaktinium in zwei Körper getrennt haben, einen von 19,5 Tagen Halbwertszeit und einen von etwa 13 Stunden Halbwertszeit. Der letztere emittiert nach den Verfassern die α-Strahlen, die früher dem Radioaktinium zugeschrieben wurden. Auch wir hatten nach Erscheinen der Geigerschen Mitteilung unsere chemischen Trennungsversuche wieder aufgenommen, ohne indes positive Resultate zu erzielen. In einem Fall glaubten wir, eine sehr geringe Menge (etwa $^1/_{10}$ pro Mille der Gesamtaktivität des Radioaktiniums) einer kürzerlebigen Substanz abgetrennt zu haben. Bei genauerer Prüfung ergab es sich aber, daß es sich hierbei um Th B handelte, das von einer spurenweisen Verunreinigung durch Radiothorium herrührte. Dieses war entweder in dem Ausgangsmaterial vorhanden gewesen oder nachträglich durch irgendeinen Zufall in das Radioaktinium hineingeraten.

1) O. Hahn u. L. Meitner, diese Zeitschr. **9**, 321 bis 333, 1908.

1) O. Hahn u. L. Meitner, diese Zeitschr. **9**, 697 bis 702, 1908.

2) H. Geiger u. J. M. Nutall, Phil. Mag. (6) **22**, 613—621, 1911.

3) H. Geiger u. J. M. Nutall, Phil. Mag. (6), **24**, 647—654, 1912.

4) Russell u. Chadwick, Nature **90**, 463, 1912.

Da wir auf chemischem Wege also nicht weiter kamen, gingen wir daran, die Frage nach der komplexen Natur des Radioaktiniums von einer anderen Seite aus zu entscheiden.

Angenommen, Radioaktinium 1 von 19,5 Tagen Halbwertszeit verwandle sich unter β-Strahlenemission in das α-strahlende Radioaktinium 2, das eine Halbwertszeit von 13 Stunden besitzt, dann muß die Anstiegskurve des Aktiniums X + aktiven Niederschlags eines ursprünglich reinen Radioaktiniums 1 wegen der Nachbildung des 13-Stundenkörpers einen ganz anderen Verlauf nehmen, als wenn Aktinium X direkt aus Radioaktinium ohne Zwischenkörper gebildet wird. Wir haben dabei natürlich zu unterscheiden, ob α- oder β-Strahlen zur Messung kommen. Die α-Strahlenaktivität muß, falls die obigen Voraussetzungen gelten, von Null an ansteigen, die β-Aktivität von dem durch die Beteiligung der β-Strahlen des Radioaktinium 1 bedingten Wert. Außerdem muß wegen des intermediären, nicht β-strahlenden Produkts der Anstieg der β-Aktivität anfangs langsamer als im weiteren Verlauf erfolgen. Kennt man nun die Beteiligung der α-Strahlen und der β-Strahlen der einzelnen Produkte, so läßt sich der Gang der Anstiegskurven theoretisch berechnen. Es sei hier zunächst die Formel für die β-Strahlung aufgestellt.

Nach unseren Versuchen hat Radioaktinium nur β-Strahlen vom durchschnittlichen Absorptionskoeffizienten $\mu = 170\,\mathrm{cm}^{-1}$, während der Absorptionskoeffizient der β-Strahlen des aktiven Niederschlags rund $28\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Die Beteiligung der β-Aktivität des Radioaktiniums allein an der Gesamtaktivität von Radioaktinium + Zerfallsprodukten beträgt bei den von uns eingehaltenen elektroskopischen Meßmethoden knapp 7 %, d. h. die β-Aktivität eines ursprünglich reinen Radioaktiniumpräparats ist zu Beginn im Mittel 14,6mal schwächer als zur Zeit der maximalen Aktivität.

Bei der Aufstellung der Gleichung wird natürlich die Nachbildung des aktiven Niederschlags als gleichzeitig mit der des Akt X vorausgesetzt.

Die β-Strahlung rührt also her von dem ursprünglich vorhandenen Radioaktinium 1 und dem über das Radioaktinium 2 sich bildenden Aktinium X. Für die Aktivität J_β der β-Strahlung ist daher folgende Gleichung gültig[1]):

$$J_\beta = aA_0 e^{-at} + K_\beta abcA_0\left[\frac{e^{-at}}{(b-a)(c-a)} + \frac{e^{-bt}}{(a-b)(c-b)} + \frac{e^{-ct}}{(b-c)(a-c)}\right].$$

1) Mme. Curie, Die Radioaktivität I, 319.

Dabei bedeuten a, b und c die Zerfallskonstanten von Radioaktinium 1, Radioaktinium 2 und Aktinium X, A_0 die Zahl der ursprünglich vorhandenen Radioaktiniumatome, die hier gleich 100 gesetzt werden soll, und K_β das Verhältnis der Beteiligung der β-Strahlen des aktiven Niederschlags zu der der β-Strahlen des Radioaktiniums 1. Da die Aktivität für $t = 0$ nach dem oben Gesagten 14,6mal schwächer ist als zur Zeit des Maximums, so berechnet sich daraus $K_\beta = 23$.

Für die Anstiegskurve der α-Strahlen muß folgendes vorausgesetzt werden. Radioaktinium 1 ist strahlenlos, bildet das α-strahlende Radioaktinium 2, das seinerseits in Aktinium X zerfällt. Daher ist der Anstieg der α-Aktivität durch nachstehende Gleichung dargestellt[1]).

$$J_\alpha = \frac{abA_0}{b-a}\left[e^{-at} - e^{-bt}\right] + K_\alpha abcA_0\left(\frac{e^{-at}}{(b-a)(c-a)} + \frac{e^{-bt}}{(a-b)(c-b)} + \frac{e^{-ct}}{(b-c)(a-c)}\right).$$

Die einzelnen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie oben, K_α drückt die Beteiligung der α-Strahlen von Akt X + Zerfallsprodukten im Verhältnis zu der der α-Strahlen des Radioaktiniums aus und beträgt rund 5.

Die durch die beiden Gleichungen dargestellten theoretischen Kurven sind die gestrichelten Kurven in Fig. 1 und Fig. 2.

Es handelt sich nun darum, den hier theoretisch angenommenen Fall nach Möglichkeit zu realisieren und seine Ergebnisse mit den berechneten zu vergleichen.

Wir gingen von folgender Überlegung aus, wobei Radioaktinium 2 als tatsächlich existierend vorausgesetzt ist:

Wenn man radioaktiniumfreies Aktinium sich selbst überläßt, so wird zunächst nur Radioaktinium 1 gebildet; es läßt sich leicht berechnen, daß auch noch nach ein paar Stunden Radioaktinium 1 gegenüber Radioaktinium 2 in großem Überschuß vorhanden sein muß. Beispielsweise beträgt nach 3 Stunden die Menge des nachgebildeten Radioaktiniums[1]) 0,45 % der Gleichgewichtsmenge, während von Radioaktinium 2 in derselben Zeit nur 0,033 % nachgebildet werden, also ist rund 15mal mehr Radioaktinium 1 als Radioaktinium 2 vorhanden, somit der oben angenommene Fall praktisch verwirklicht.

Wenn es also gelingt, ein völlig radioaktiniumfreies Aktinium herzustellen, so daß man sicher ist, daß das nach der Reindarstellung

1) Mme. Curie, l. c.

des Aktiniums abgetrennte Radioaktinium wirklich während dieser Zeit entstanden ist, so müssen, vorausgesetzt, daß Radioaktinium 2 existiert, die Anstiegskurven dieses Radioaktiniums den obigen theoretischen Kurven im allgemeinen entsprechen. Existiert Radioaktinium 2 nicht, so müssen die Anstiegskurven dieses unmittelbar nach seiner Entstehung abgetrennten Radioaktiniums dieselben sein, wie die eines beliebig alten Radioaktiniums, das von Aktinium *X* und seinen Zerfallsprodukten befreit ist.

Wir versuchten nun, Aktinium quantitativ von Radioaktinium abzutrennen. Die chemischen Eigenschaften des Radioaktiniums sind durch die Untersuchungen von Telschow[1]), Fleck[2]) u. a. als identisch mit den Eigenschaften des Thoriums nachgewiesen, und auch bereits an anderer Stelle zur Reindarstellung des Aktiniums verwendet worden[3]). Wir mußten uns bei der Herstellung des reinen Aktiniums vor allem davon überzeugen, daß die Abtrennung des Radioaktiniums so weitgehend erfolgte, daß die schließlich etwa noch vorhandene Menge klein war gegenüber der in 3 Stunden nachgebildeten. Zur Verwendung gelangte die ganz schwach salzsaure Lösung eines starken Aktiniumpräparats, für dessen liebenswürdige leihweise Überlassung wir Herrn Prof. Giesel auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

Die kalte Lösung enthielt ursprünglich einen Überschuß von Ammoniumthiosulfat, so daß man durch Zugabe von geringen Mengen von Zirkonsalz beim Erwärmen geringe Zirkonhydroxydniederschläge bekam, die den größten Teil des Radioaktiniums mitnehmen. Bei der Ausführung des definitiven Versuchs wurden eine Anzahl von Zirkonfällungen in der angegebenen Weise gemacht. Von mehreren Versuchen, die alle dasselbe Resultat ergaben, sei hier einer genauer beschrieben. Das Präparat war 16 Tage vorher von Radioaktinium befreit worden, so daß es etwa 44% seiner maximalen Radioaktiniummenge enthielt.

Es wurden nun 6 Thiosulfatfällungen gemacht, indem jedesmal in der Kälte dem klaren Aktiniumfiltrat die verdünnte Lösung von 3 bis 4 mg Zirkonnitrat zugesetzt wurde. Die Lösung blieb dabei zunächst klar und gab erst beim Erwärmen die Zirkonausscheidung.

Nach der zweiten Fällung wurde dem kalten Filtrat noch Ammoniumthiosulfatlösung zugefügt, da augenscheinlich zu wenig vorhanden war; nach der fünften Fällung wurde außer dem Zirkonnitrat noch 0,15 mg Thoriumlösung und Ammoniumthiosulfat zugesetzt[1]).

Die Aktivität der 6 Fällungen in willkürlichem Maß, immer auf die Zeit der Fällung bezogen, zeigt nachstehende Tabelle:

1.	Fällung	1075
2.	„	570
3.	„	211
4.	„	132
5.	„	35,4
6.	„	7,35

Da mit dem Radioaktinium immer etwas aktiver Niederschlag mit ausfällt, so mußte bei der Berechnung der vorstehenden Zahlen die von demselben herrührende Aktivität in Abzug gebracht werden.

Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, daß bei einer weiteren Fällung höchstens die Aktivität 2 zu erwarten war, d. h. das Präparat konnte nur noch eine Aktivität 2 von Radioaktinium herrührend besitzen. Nun entsprach dem Aktiniumpräparat eine Maximalaktivität des Radioaktiniums von rund 4500. Da nach 3 Stunden 0,45% der Maximalaktivität nachgebildet werden, in unserem Fall also die Aktivität 20, so sieht man, daß die letzte Radioaktiniumfällung nur mehr 37% der nach 3 Stunden zu erwartenden Radioaktiniumaktivität betrug und die so gereinigte Aktiniumlösung jedenfalls höchstens 10% der sich nachbildenden Menge enthalten haben kann.

Die gereinigte Aktiniumlösung wurde nun knapp 3 Stunden stehen gelassen, hierauf wieder 1 mg Zirkonnitrat und 0,15 mg Thorium in der Kälte zugesetzt und erwärmt, also genau so verarbeitet wie vorher. Der dabei entstehende Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltriert, in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas mehr Zirkonnitrat zweimal mit NH_3 umgefällt, und zwar derart, daß das Filtrat noch schwach sauer war. Auf diese Weise gelingt es nämlich, den aktiven Niederschlag in Lösung zu halten, während Radioaktinium quantitativ ausfällt. Die Hauptschwierigkeit besteht eben darin, das Präparat absolut frei von aktivem Niederschlag zu erhalten, da schon sehr geringe Mengen desselben den anfänglichen Verlauf der Anstiegskurven sehr beträchtlich beeinflussen. Wenn beispielsweise ursprünglich beim Radioaktinium eine Menge aktiven Niederschlags vorhanden ist, die 2% der schließlich erreichten

1) E. Telschow, Dissertation Berlin 1912.
2) A. Fleck, Transact. Chem. Soc. 381—399, 1913.
3) O. Hahn u. M. Rothenbach, diese Zeitschr. **14**, 409—410, 1913.

1) Vorsichtshalber wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß die Aktivität der obigen Thoriummenge unter den verwendeten Meßbedingungen nicht nachweisbar war.

Maximalaktivität entspricht, so macht sich diese gegenüber der Anfangsaktivität schon zu 30% geltend. Die Anstiegskurve zeigt dann zunächst, wie wiederholt experimentell festgestellt wurde, statt einer starken Zunahme eine über mehrere Stunden sich erstreckende Abnahme und der Absorptionskoeffizient der β-Strahlen des betreffenden Präparats wird von 170 cm^{-1} auf etwa 100 cm^{-1} herabgedrückt. Berücksichtigt man nun, daß wir bei unserem Versuch nur 0,45% der Gesamtmenge Radioaktinium zu erwarten haben, so sieht man, daß eine Beimengung von 0,01% aktiven Niederschlags eindeutige Messungen bereits unmöglich macht. Der aktive Niederschlag muß also quantitativer als auf 0,1 ‰ abgetrennt werden, was bei einiger Übung in der oben angegebenen Weise erreicht werden kann. Das so erhaltene Radioaktinium wurde nun auf seine β-Strahlung geprüft. Die Strahlung zeigte die Stärke 19 und den für Radioaktinium charakteristischen Absorptionskoeffizienten von 170 cm^{-1}. Das beweist die Reinheit des Präparats.

Da wir weiter oben berechnet haben, daß die Aktivität 20 zu erwarten ist und die Aktivität 19 erhalten wurde (wovon höchstens die Aktivität 2 von ursprünglich nicht abgetrenntem Radioaktinium herrühren kann), so sieht man, daß die Abtrennung durch den Zusatz von Thorium schon bei einmaliger Fällung fast quantitativ ist. Dies ist auch zu erwarten, weil Radioaktinium mit Thorium identische Eigenschaften besitzt, während Zirkon sich nur sehr ähnlich, aber nicht identisch verhält.

Nachdem durch die angegebene Messung Aktivität und Reinheitsgrad festgestellt war, wurde das Präparat wieder in starker HCl gelöst, der größte Teil der Lösung für die β-Strahlenmessung, ein kleiner für die α-Strahlenmessung auf Uhrgläsern eingedampft. Um Störungen durch die Emanation zu vermeiden, wurden beide Uhrgläser mit 0,01 mm lochfreiem Aluminium luftdicht abgeschlossen und möglichst rasch zur Messung gebracht.

Die für β-Strahlen erhaltenen Resultate sind durch die Kreise der ausgezogenen Kurve in Fig. 1 wiedergegeben. Die Umrechnung der experimentellen auf die theoretische Kurve geschah durch Gleichsetzung der Aktivitäten zur Zeit des Maximums.

Für die α-Strahlenmessungen wurde in derselben Weise vorgegangen. In die theoretische Kurve der Fig. 2 wurden die auf gleiches Maximum umgerechneten experimentellen Werte (Kreise) eingetragen.

Beide Figuren lassen deutlich erkennen, daß der Verlauf der experimentellen Kurve

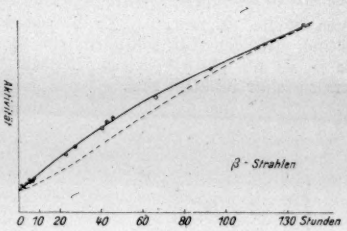


Fig. 1.

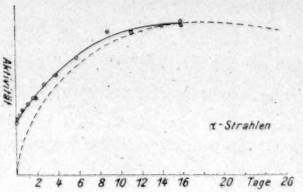


Fig. 2.

ein prinzipiell anderer ist, als der der theoretischen.

Die den theoretischen Kurven zugrunde gelegten Voraussetzungen — nämlich die Annahme eines α-strahlenden Zwischenprodukts zwischen dem eigentlichen Radioaktinium und dem Aktinium X von 13 Stunden Halbwertszeit — stehen also mit den tatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch.

Vielmehr haben die experimentell gefundenen α- und β-Strahlenkurven durchaus den Verlauf, der zu erwarten ist, wenn das bisher angenommene Zerfallsschema

$$\text{Aktinium} \xrightarrow{\alpha+\beta} \text{Radioaktinium} \xrightarrow{\alpha} \text{Aktinium } X \text{ usw.}$$

zu Recht besteht.

Dies wurde noch in einer besonderen Versuchsreihe bestätigt. Radioaktinium wurde von Aktinium abgetrennt und 14 Tage später in der oben beschriebenen Weise von Aktinium X und dem aktiven Niederschlag vollständig befreit. Da bei diesem Verfahren der α-strahlende Bestandteil des Radioaktiniums — also das hypothetische Radioaktinium 2 — sicher nicht abgetrennt wird, so mußte das Präparat Radioaktinium 1 + Radioaktinium 2 im Gleichgewicht darstellen. α- und β-Strahlenmessungen wurden unter genau denselben Bedingungen ausgeführt, wie bei dem obigen Versuche. Die erhaltenen Meßresultate sind als Kreuzchen in die Fig. 3 und 4 eingezeichnet. In dieselben Kurven haben wir nun als Kreise die bei dem oben beschriebenen Versuch erhal-

tenen Werte eingetragen. Es besteht kein Zweifel, daß die beiden Kurven, sowohl für die β- als für die α-Aktivität, innerhalb der Versuchsfehler identisch sind.

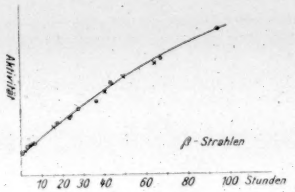


Fig. 3.

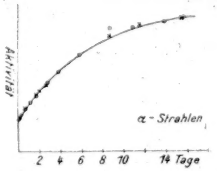


Fig. 4.

Die angeführten Resultate berechtigen wohl zu dem Schluß, daß die Existenz eines Körpers Radioaktinium 2, der die bis jetzt dem Radioaktinium zugeschriebenen α-Strahlen emittiert und sich mit einer Halbwertszeit von 13 Stunden in Aktinium X umwandelt, in höchstem Maße unwahrscheinlich ist.

Zu demselben Schluß gelangt man auch, wenn man die jetzt wohl als erwiesen anzusehende Voraussetzung berücksichtigt, daß eine α-Strahlenemission eine Erniedrigung der Valenz um zwei Einheiten, eine β-Strahlenemission eine Erhöhung um eine Einheit bedingt.

Wenn nämlich aus einem β-strahlenden Radioaktinium 1, das festgestelltermaßen die Eigenschaften des Thoriums hat, also vierwertig ist, ein α-strahlendes Radioaktinium 2 entstünde, so müßte dieses Radioaktinium 2 fünfwertig, also dem Tantal homolog sein. Obwohl dies schon aus dem Grunde unwahrscheinlich ist, weil dann das zweiwertige Aktinium X aus einer fünfwertigen Muttersubstanz durch α-Strahlenemission entstehen müßte, haben wir die Frage doch noch einer experimentellen Überprüfung unterzogen. Nach einer Methode, die in der folgenden Notiz über Uran X_2 beschrieben ist, haben wir versucht, aus reinem, von seinen Zerfallsprodukten befreitem Radioaktinium eine α-strahlende Substanz von den oben angegebenen Eigenschaften nachzuweisen. Während diese Methode beim Uran X mit großer Leichtigkeit zu dem gewünschten Resultat führt, erhielten wir beim Radioaktinium keinerlei Andeutung für die Existenz dieses hypothetischen, dem Tantal ähnlichen Produkts.

Wie die Abweichung des Radioaktiniums vom Geigerschen Gesetz zu erklären ist, muß noch offen bleiben.

2. Die Stellung des Aktiniums in der Uran-Radiumreihe und im periodischen System.

Die Tatsache, daß die Existenz eines Körpers Radioaktinium 2 nach den eben angeführten Resultaten kaum anzunehmen ist, ist von Interesse für die gerade in jüngster Zeit vielfach diskutierte Frage nach der Stellung des Aktiniums. Durch die Arbeiten von v. Hevesy[1]), Russell[2]) und vor allem Fajans[3]) ist es möglich, fast alle radioaktiven Substanzen eindeutig ins periodische System der Elemente einzureihen und ihre chemischen Eigenschaften anzugeben. Die Einreihung des Aktiniums ist aber vorläufig noch nicht widerspruchsfrei durchführbar.

Um den Sprung von Uran X auf Uran II (vierwertig auf sechswertig) zu erklären, nimmt man heute allgemein an, daß Uran X aus zwei aufeinander folgenden β-strahlenden Produkten besteht. Tatsächlich haben Fajans und O. Göhring, wie sie in einem Brief an die Naturwissenschaften berichten[4]), von Uran X einen Körper von etwa 1,1 Minuten Halbwertszeit abgetrennt, dem die durchdringenden β-Strahlen des Urans X anzugehören scheinen.

Das derzeitig gültige Zerfallsschema lautet also:

$$\overset{6}{\underset{\alpha}{UrI}} - \overset{4}{\underset{\beta}{UrX_1}} - \overset{5}{\underset{\beta}{UrX_2}} - \overset{6}{\underset{\alpha}{UrII}} - \overset{4}{\underset{\alpha}{Jo}} - \overset{2}{\underset{\alpha}{Ra}}$$

Soddy[5]) führt nun in einer kürzlich erschienenen Mitteilung Meßresultate an, nach denen er im Gegensatz zu früheren Versuchen in alten Uran-X-Präparaten eine zwar minimale, aber deutlich zunehmende α-Aktivität beobachtet, die er der Nachbildung von Aktinium zuschreibt. Da sich diese Zunahme über Jahre erstreckt, so schließt er daraus, daß das Uran X_2 (in der Soddyschen Bezeichnung ekaTa), falls es α-Strahlen emittiert, eine sehr große Lebensdauer haben muß, und gibt fol-

1) v. Hevesy, diese Zeitschr. **14**, 49—62, 1913.
2) Russell, Chem. News **107**, 49—52, 1913.
3) Fajans, diese Zeitschr. **14**, 136—142, 1913 und Chem. Ber. **46**, 422—439, 1913.
4) Fajans u. Göhring, Naturwissenschaften **1**, 339, 1913.
5) F. Soddy, Chem. News **107**, 97—99, 1913.

gendes Schema für die Bildung des Aktiniums aus Uran als möglich an:

$$\begin{matrix} 6 & & 4 \\ UrI & - & UrX_1 \\ \alpha & & \beta \end{matrix} - (ekaTa) \begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \alpha & & \alpha \\ UrII & - & Jo \\ 6 & & 4 \end{matrix}$$
$$Akt \quad - \quad Rdakt$$
$$3 \qquad\qquad 4$$

Durch den Nachweis der Existenz eines kurzlebigen Ur X_2 durch Fajans und Göhring muß dieses Soddysche Schema eine Modifikation erfahren. Denn wenn zwischen Ur X_1 und Akt nur ein kurzlebiges Zwischenprodukt existiert, kann kein jahrelanger Anstieg der α-Aktivität stattfinden. Außerdem könnte ein kurzlebiges Produkt auch keine α-Strahlen emittieren, wie schon Soddy hervorhebt, da sonst sein sehr starkes Ur-*X*-Präparat (aus 50 kg Uransalz hergestellt) eine beträchtliche α-Aktivität hätte besitzen müssen. Daß aber andererseits alles dafür spricht, daß die Muttersubstanz des Aktiniums eine α-strahlende Substanz ist, soll weiter unten dargelegt werden. Hier sei bemerkt, daß für die Abzweigung des Aktiniums möglicherweise nicht Ur X_2 (Ekatantal), sondern Ur X_1, als Ausgangsprodukt anzunehmen ist, so daß sich folgendes Schema ergeben würde:

$$\begin{matrix} 6 & & 4 \\ UrI & - & UrX_1 \\ \alpha & & \beta \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} 5 & & 6 & & 4 & & 2 & & 0 \\ UrX_2 & - & UrII & - & Jo & - & Ra & - & Em \\ \beta & & \alpha & & \alpha & & \alpha & & \alpha \end{matrix}$$
$$\begin{matrix} 5 & & 3 & & 4 & & 2 & & 0 \\ Akt1 & - & Akt2 & - & Rdakt & - & AktX & - & Em \\ \alpha & & \beta & & \alpha, \beta & & \alpha & & \alpha \end{matrix}$$

Wenn dieses Schema richtig ist, so muß außer dem β-strahlenden Ur X_2 noch ein zweiter sehr langlebiger Körper, Akt 1, mit den Eigenschaften eines Elements Ekatantal existieren, der sich unter α-Strahlenemission in das eigentliche Aktinium umwandelt. Da die Beteiligung der α-Aktivität der Aktiniumreihe im Verhältnis zu der des Urans nur etwa 20% beträgt, und der Aktiniumreihe 6 α-Strahlenprodukte zuzuschreiben wären, so würde dem Akt 1, eine Beteiligung von etwa 3% an der Aktivität des Urans zukommen. In Uransalzen kann sich dieser hypothetische Körper wegen seiner abweichenden chemischen Eigenschaften bei seiner langen Lebensdauer wohl kaum in erheblichem Betrag vorfinden und in Uranmineralien könnte er wegen seiner geringen prozentuellen Beteiligung bisher übersehen worden sein. Der Nachweis der Existenz dieses hypothetischen Körpers ist, wie schon Soddy bemerkt, durch seine Identifizierung mit Ekatantal wesentlich erleichtert. Er würde gleichzeitig die Berechtigung des obigen Schemas dartun, denn das ursprüngliche Soddysche Schema ist ja mit den Tatsachen schwer in Einklang zu bringen.

Außer Soddy hat vor allem Fajans die Frage nach der Stellung des Aktiniums diskutiert. Fajans unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Fällen: Entweder ist Aktinium dreiwertig oder es ist zweiwertig. Im ersten Fall kann es durch α-Strahlenumwandlung aus einem fünfwertigen oder durch β-Strahlenumwandlung eines zweiwertigen Elementes entstehen. Die erste Möglichkeit verwirft Fajans, weil als fünfwertiges Element nur Ur X_2 in Betracht käme und die früheren Soddyschen negativen Resultate Ur X_2 als Muttersubstanz von Aktinium ausschließen.

Für die zweite Möglichkeit kommt nach Fajans nur das zweiwertige Radium in Betracht, dessen β-Strahlenemission die Umwandlung in Aktinium bedingen soll. Gegen diese Annahme scheint uns der Umstand zu sprechen, daß bisher in alten Radiumpräparaten irgendwelche erhebliche Mengen Aktinium unseres Wissens nicht gefunden worden sind, wie es bei der kurzen Halbwertszeit des Aktiniums (nach Mme. Curie etwa 30 Jahre) erwartet werden müßte. Wir beabsichtigen, diesen Punkt noch einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Für den zweiten Fall, der Zweiwertigkeit des Aktiniums, kommt entweder ein α-strahlender vierwertiger Körper oder ein β-strahlender einwertiger in Betracht. Einwertige radioaktive Substanzen sind in der Uranreihe nicht bekannt. Als vierwertiges Element bleibt das Jonium. Uns scheint es nun überhaupt sehr unwahrscheinlich, daß Aktinium zweiwertig sein kann. Erstens stellt man schon seit langer Zeit Aktinium als Homologes des Lanthans in die dritte Vertikalreihe des periodischen Systems. Zweitens hat A. Fleck[1]) gezeigt, daß Mesothorium 2 und Aktinium gleiche Eigenschaften haben (sie lassen sich chemisch nicht trennen). Mesothorium 2 ist aber sicher dreiwertig und wird auch von Fajans als dreiwertig angenommen. Folglich ist auch Aktinium als dreiwertig anzusehen.

1) A. Fleck, l. c.

Aber auch vom rein radioaktiven Standpunkt aus führt die Annahme, daß Aktinium zweiwertig ist, zu Widersprüchen. Denn um zu dem vierwertigen Radioaktinium zu kommen, muß man mit Fajans die Existenz eines β-strahlenden Zwischenprodukts annehmen, also folgendes Schema aufstellen:

$$\begin{array}{ccccc} Akt & - & ? & - & Rdakt \\ & 2(\beta?) & & 3\beta & 4\alpha \end{array}$$

Nach Fajans sind die beim Radioaktinium bekannten β-Strahlen eben diesem Zwischenprodukt zuzuschreiben. Dies ist aber nach den im ersten Teil dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen ausgeschlossen. Wollte man außer den bekannten β-Strahlen des Radioaktiniums noch eine neue Gruppe von β-Strahlen einführen, so müßten diese bei der notwendigerweise kurzen Lebensdauer des Zwischenprodukts nach allen unseren derzeitigen Kenntnissen durchdringende β-Strahlen sein, die sich elektroskopisch leicht nachweisen lassen würden.

Alle angeführten Momente sprechen also dafür, daß Aktinium dreiwertig ist und aus einem fünfwertigen α-strahlenden Element entsteht. Dies ist aber gerade die Voraussetzung, die uns zu der Aufstellung des obigen Schemas geführt hat.

Eine Schwierigkeit bleibt bei alledem ungelöst, wie die Bildung des zweiwertigen Aktiniums X aus dem Radioaktinium bei der gleichzeitigen Emission von α- und β-Strahlen zu erklären ist. Doch besteht dieselbe Schwierigkeit beim Radium, Thorium X und anderen und kann wohl nur durch weitere Versuche behoben werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Alle Versuche, einen Körper Radioaktinium 2 nachzuweisen, der aus Radioaktinium 1 entsteht und mit 13 Stunden Halbwertszeit Aktinium X bildet, verliefen negativ. Die aufgenommenen Anstiegskurven der α- und β-Aktivität unter Bedingungen, die auch die Existenz eines chemisch mit Radioaktinium 1 identischen Radioktinium 2 erkennen lassen müßten, gaben keinerlei Anhalt für das Vorhandensein eines derartigen Zwischenprodukts.

2. Es wird für die Stellung des Aktiniums in der Uranreihe das Schema:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & & & & & \overset{5}{Ur\,X_2} & - & \overset{6}{Ur\,II} & - & \overset{4}{Jo} - \overset{2}{Ra} \\ & & & & \beta & \nearrow & \beta & & \alpha & & \alpha \quad \alpha \\ \overset{6}{Ur\,I} & - & \overset{4}{Ur\,X_1} & & & & & & & & \\ \alpha & & & & \beta & \searrow & \overset{5}{Akt\,1} & - & \overset{3}{Akt\,2} & - & \overset{4}{Rdakt} - \overset{2}{Akt\,X} \\ & & & & & & \alpha & & (\beta) & & \alpha, \beta \quad \alpha \end{array}$$

vorgeschlagen und die Gründe für seine Aufstellung diskutiert.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

(Eingegangen 18. Juni 1913.)

Über das Uran X_2.

Von Otto Hahn und Lise Meitner.

Wir haben in der vorstehenden Arbeit im Anschluß an Überlegungen Soddys über die Stellung des Aktiniums in der Uranreihe ein Schema aufgestellt, das einerseits die neueren Befunde von Fajans und Göhring berücksichtigt, andererseits mit unseren experimentellen Resultaten über das Radioaktinium in Übereinstimmung steht.

Bei einigen Vorversuchen zur experimentellen Prüfung dieses Schemas sind wir dazu gekommen, die Existenz des von Fajans und Göhring neuentdeckten Urans X_2 zu bestätigen und eine sehr einfache Methode zu seiner Herstellung aufzufinden.

Da diese Methode eine ziemlich genaue Festlegung der radioaktiven Eigenschaften des Urans X_2 ermöglicht, soll sie im folgenden kurz beschrieben und die erhaltenen Resultate wiedergegeben werden.

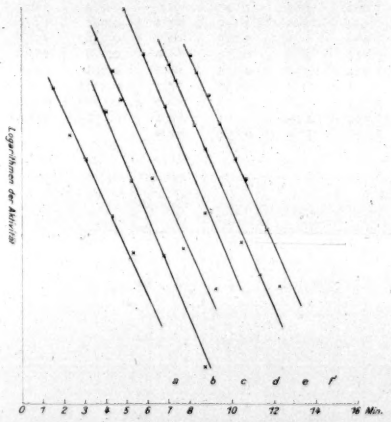
Wir sind hierbei von der von Russell, Fajans und Soddy vertretenen Ansicht ausgegangen, daß Uran X_2 so gut wie das von uns hypothetisch eingeführte Aktinium 1 die Eigenschaften von Ekatantal haben muß. Uran X, die Muttersubstanz des Ur X_2, besitzt bekanntlich die Eigenschaften des Thoriums; es würde sich also um chemische Trennungen von Thorium und Tantal handeln. Derartige chemische Trennungen schienen bei der kurzen Lebensdauer des Urans X_2 nicht sehr aussichtsreich, weshalb wir einige Adsorptionsversuche vornahmen. Da die meisten Tantalverbindungen sehr schwer löslich sind, so haben wir zuerst Uran-X-Lösungen mit frisch gefällten voluminösen Tantalverbindungen versetzt, das Uran X durch Abfiltrieren getrennt und das Tantal auf seine Aktivität geprüft.

Um eine Adsorption des Urans X durch die Tantalverbindungen möglichst hintanzuhalten, wurde den Lösungen $^1/_2$—1 mg Thornitrat zugegeben.

Schließlich fanden wir, daß es keiner frisch gefällten Tantalverbindungen bedurfte, sondern daß gewöhnliches käufliches Tantalpentoxyd dieselben Dienste tut. Das verwendete Uran X stammte aus 400 g kristallisiertem Urannitrat. Die Hauptmenge des Urans war durch drei-

maliges Umkristallisieren entfernt worden und in der Mutterlauge wurde das Uran X durch überschüssiges Ammonkarbonat vom Uran abgetrennt. Da beim Umkristallisieren[1]) bereits eine Anreicherung des Urans X in der Mutterlauge stattfindet, so erhält man durch die angegebene Ammonkarbonatbehandlung ein verhältnismäßig starkes Uran-X-Präparat.

Für die endgültigen Versuche wurden einige Milligramm Tantalpentoxyd mit Wasser aufgekocht und auf einem Filter nach Möglichkeit gleichmäßig verteilt. Durch das so präparierte Filter wurde ein Teil der Uran-X-Lösung durchgegossen, gar nicht oder nur oberflächlich ausgewaschen, möglichst schnell getrocknet und zur Messung gebracht. Die Operation vom Moment des Filtrierens bis zum Beginn der Messung dauerte in der Regel nicht mehr als $1^1/_2$—2 Minuten.



Die β-Aktivität fiel in den ersten Minuten sehr stark ab und näherte sich dann einem konstanten Wert, der von dem gewöhnlichen Uran X (Uran $X_1 + X_2$) herrührte. Durch Variieren der Säurekonzentration der Uran-X-Lösung hat man es in der Hand, den Betrag der Restaktivität an Uran X zu vergrößern oder herabzusetzen. Arbeitet man mit sehr schwach saurer Lösung, so wird verhältnismäßig viel Uran X mitgerissen und der von Uran X_2 herrührende zeitliche Abfall macht sich weniger geltend. Nimmt man dagegen konzentrierte Säure, so ist zwar der absolute Betrag an Uran X_2 geringer, weil offenbar ein Teil in der Säure gelöst wird, aber er scheint dann bis auf weniger als 1% frei von Uran X_1 zu sein.

Die im Vorstehenden wiedergegebenen Kurven wurden so erhalten, daß mit mittlerer Säurekonzentration gearbeitet wurde. Die schließlich übrig bleibende Aktivität an Uran X betrug 10—20% der Anfangsaktivität und wurde natürlich bei der Ausrechnung der Kurven in Abzug gebracht. Dieses Verfahren hat gegenüber der Herstellung ganz reinen Urans X_2 den Vorteil, daß die einzelnen Messungen nicht so lange Zeit in Anspruch nehmen und so eine exaktere Zeitbestimmung ermöglichen.

Eine Anzahl der so erhaltenen Kurven zeigt die Figur. Als Abszissen sind die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Logarithmen der Aktivität aufgetragen.

Die aus den Kurven a—f sich ergebenden Halbwertszeiten betragen:

1,24	Minuten
1,17	„
1,05	„
1,16	„
1,17	„
1,21	„

Im Mittel also 1,17 Minuten. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Fajans und Göhring erhaltenen.

Die β-Strahlung des Urans X_2 ist identisch mit den bisher dem Uran X zugeschriebenen durchdringenden β-Strahlen. Ob die beim Uran X bekannte langsame β-Strahlung sich auch beim Uran X_2 findet, lassen wir vorläufig unentschieden.

Die angeführten Resultate können wohl als Beweis dafür gelten, daß Uran X_2 ein direktes Umwandlungsprodukt des Urans X_1 ist und dem Tantal homologe Eigenschaften hat.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. (Eingegangen 18. Juni 1913.)

1) F. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **18** (6), 620—649, 1909.

Zur Turbulenzreibung des Wassers.

Von Walther Sorkau.

Es war mir bisher nicht möglich gewesen, beim Wasser und Alkohol das Gebiet einwandfreier Hagenscher Turbulenz zu erreichen, geschweige denn das Phänomen des reibungslosen Durchflusses zu realisieren. Nachdem nun aber inzwischen durch die Untersuchungen an anderen Flüssigkeiten außer Frage gestellt ist, daß es nur einer geeigneten Temperatursteigerung bedarf, um die Diskontinuität und die jenseits gelegenen Strömungsgebiete in den Bereich des Apparats zu bekommen, habe ich meine Messungen am Wasser wieder aufgenommen. Appa-

rat und Arbeitsmethode blieben die gleichen wie bisher. Die auf Grund des Beobachtungsmaterials (Tabellen 1—6) mit $\log p/\log \frac{1}{t}$-Koordinaten erhaltenen Kurven finden sich in den Figuren 1—6.

In der Beobachtungsreihe bei 4° C entsprechen die drei untersten Punkte (Druckintervall 0,21—0,13 kg pro cm²) anscheinend bereits dem Reibungsgesetz von Poiseuille. Für die Gerade, die man durch sie hindurchlegen kann, ergab sich durch Rechnung der Neigungswert:

$$\operatorname{tang} \alpha = 0{,}95912.$$

Setzt man ihn gleich 1, so erhält man die Gleichung:

$$-\log t = -1{,}6937 + \log p$$

oder

$$p \cdot t = 49{,}4\,.$$

Diese Gleichung wurde an den Druckwerten auf ihre Zulässigkeit geprüft:

$p_{beob.}$	$p_{ber.}$	Differenz in kg	Differenz in Proz.
0,2081	0,2058	+ 0,0023	+ 1,11
0,1686	0,1690	— 0,0004	— 0,24
0,1319	0,1330	— 0,0011	— 0,83

Die Abweichung beträgt im Mittel nur 0,0013 kg pro cm² oder etwa 0,1 cm Hg; da sich dieser Betrag auf vier Ablesungen des Druckes verteilt, zwei beim Beginn und zwei am Schlusse der Beobachtung, so kommt auf jede einzelne Ablesung nur 0,025 cm Differenz, also eine Größe, die mit bloßem Auge kaum noch geschätzt werden kann. Es dürfte daher wohl erlaubt sein, anzunehmen, daß die drei Punkte zur Poiseuilleschen Strömung gehören. Der nächstfolgende Punkt hat den Druck 0,254; der berechnete Wert 0,244 ist um 3,1 Proz. zu klein. Nimmt man also an, daß bei diesem Druck die turbulente Strömung beginnt, so muß die Übergangsstelle dem Reynoldsschen Kriterium gehorchen. Bezeichnen wir mit U die Geschwindigkeit, mit q den Querschnitt der Kapillarröhre, mit V das durchgeflossene Volumen und mit t die Durchflußzeit, so ist $V = U \cdot t \cdot q$ oder

$$U = \frac{V}{t \cdot q},$$

q berechnet sich aus dem Radius 0,0212 cm der Kapillare zu 0,001412 qcm, das verwendete Volumen betrug 47,2 ccm und die Durchflußzeit beim kritischen Druck 0,254 kg war 202,2 Sekunden. Demnach ist die kritische Geschwindigkeit $U_k = 165{,}3$. Nun ist die Reynoldssche Zahl K zu berechnen durch

$$K = \frac{\varrho \cdot D \cdot U_k}{\eta}.$$

Für den Reibungskoeffizienten η bei 4° wurde der Wert 0,0156 interpoliert, die Dichte D des Wassers bei 4° ist gleich 1, und der Durchmesser ϱ der Kapillare war zu 0,0423 cm gefunden worden; demnach ist

$$\underline{K = 448{,}3}\,.$$

Tabelle 1.

Substanz: Wasser. Temperatur: 4° C.

p	t	p	t	p	t
2,600	32,0	1,442	48,3	0,573	99,8
2,524	32,7	1,338	51,1	0,514	109,4
2,428	33,5	1,243	54,0	0,454	120,9
2,343	34,3	1,145	57,5	0,397	135,8
2,209	35,6	1,057	61,2	0,348	152,5
2,112	36,8	0,979	65,0	0,298	174,2
1,972	38,8	0,904	69,2	0,254	202,2
1,924	39,2	0,836	73,7	0,2081	240,0
1,782	41,6	0,770	78,7	0,1686	292,2
1,654	43,9	0,704	84,4	0,1319	371,4
1,530	46,4	0,634	92,0		

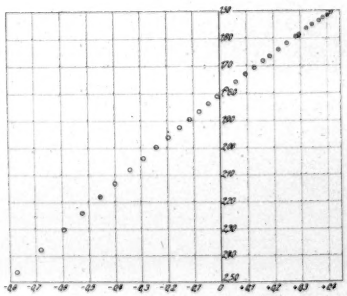


Fig. 1.

Tabelle 2.

Substanz: Wasser. Temperatur 20° C.

2,686	27,1	1,606	38,1	0,638	72,5
2,683	27,4	1,567	38,8	0,581	77,5
2,542	28,1	1,492	39,6	0,525	83,2
2,463	28,3	1,476	40,2	0,511	84,5
2,331	29,8	1,383	41,7	0,458	92,2
2,244	30,6	1,299	43,9	0,392	103,5
2,169	31,1	1,205	46,0	0,344	115,1
2,056	32,1	1,130	47,9	0,294	130,2
2,010	33,0	1,044	50,9	0,251	147,6
1,957	33,5	0,970	53,4	0,1985	180,4
1,856	34,3	0,892	56,7	0,1523	225,9
1,799	35,2	0,821	60,0	0,1115	298,8
1,730	36,2	0,756	63,7		
1,692	36,7	0,695	67,5		

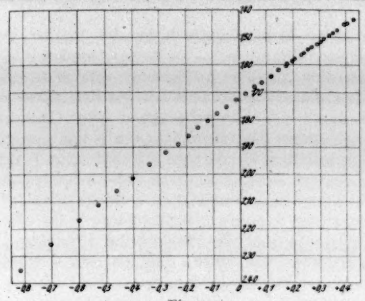


Fig. 2.

Tabelle 3.
Substanz: Wasser. Temperatur 35° C.

2,761	23,6	2,296	24,9	1,231	40,5
2,738	23,7	2,213	25,1	1,138	42,7
2,730	23,6	2,207	24,9	1,054	45,1
2,691	23,4	2,196	25,0	0,966	47,1
2,637	23,4	2,160	25,6	0,904	49,7
2,615	24,1	2,137	25,7	0,834	52,7
2,594	23,6	2,137	25,6	0,766	55,6
2,577	23,7	2,052	29,4	0,717	58,2
2,531	24,1	2,043	29,2	0,648	62,5
2,498	24,2	1,939	30,1	0,596	65,9
2,475	24,1	1,836	31,5	0,547	69,9
2,432	24,8	1,730	32,4	0,503	74,2
2,404	24,6	1,625	34,0	0,454	79,7
2,403	24,6	1,516	35,2	0,394	88,7
2,335	24,5	1,416	37,2	0,354	95,1
2,311	24,9	1,325	38,4		

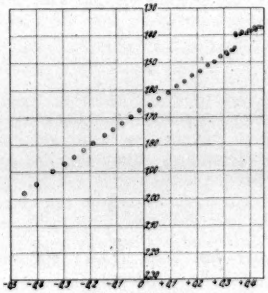


Fig. 3.

Tabelle 4.
Substanz: Wasser. Temperatur: 40° C.

2,778	24,5	2,190	26,4	1,818	30,6
2,720	24,6	2,137	26,4	1,814	30,6
2,690	24,7	2,109	26,1	1,811	31,0
2,664	24,2	2,043	26,7	1,801	31,1
2,606	24,6	2,029	26,7	1,771	31,3
2,555	24,8	1,965	27,3	1,722	31,7
2,477	25,2	1,939	27,8	1,639	33,0
2,409	24,9	1,911	27,7	1,548	34,0
2,375	25,3	1,873	28,0	1,472	35,2
2,315	25,6	1,869	27,4	1,405	36,3
2,278	25,3	1,840	27,7	1,333	37,2
2,224	26,1	1,826	28,2	1,266	39,0

Tabelle 4 (Fortsetzung).

1,201	40,2	0,884	49,0	0,560	66,6
1,137	41,3	0,821	51,4	0,488	73,7
1,077	43,3	0,760	54,2	0,386	86,2
1,001	45,3	0,692	57,8	0,293	104,4
0,936	47,2	0,622	62,3	0,2135	132,5

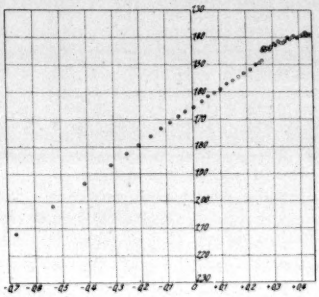


Fig. 4.

Tabelle 5.
Substanz: Wasser. Temperatur: 45° C.

2,806	23,5	1,791	28,7	1,297	37,0
2,800	21,8	1,716	29,4	1,282	37,2
2,744	21,8	1,703	28,8	1,200	39,4
2,719	24,6	1,618	29,7	1,132	40,6
2,666	23,8	1,594	30,2	1,064	42,0
2,664	24,0	1,563	29,9	0,978	44,8
2,630	22,4	1,538	30,7	0,908	46,8
2,590	23,4	1,522	31,0	0,835	49,6
2,530	24,2	1,522	33,4	0,755	52,9
2,466	24,5	1,497	33,9	0,681	56,5
2,361	25,2	1,496	33,8	0,609	61,0
2,239	25,9	1,485	34,1	0,533	67,0
2,120	26,2	1,469	34,3	0,458	73,9
1,995	27,2	1,416	34,8	0,393	81,7
1,967	27,7	1,408	35,0	0,328	93,1
1,901	27,8	1,353	36,4	0,2693	106,7
1,847	28,1	1,345	36,6		

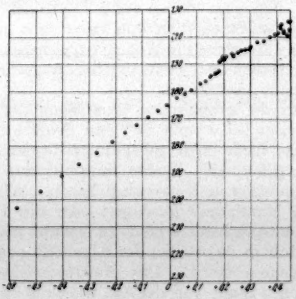


Fig. 5.

Tabelle 6.

Substanz: Wasser. Temperatur: 50° C.

2,769	21,6	1,916	25,9	1,167	38,6
2,734	22,2	1,820	28,8	1,112	39,9
2,651	22,2	1,742	29,0	1,054	41,4
2,603	24,1	1,670	29,9	1,004	42,8
2,516	24,2	1,597	30,2	0,953	44,1
2,515	24,0	1,493	30,5	0,899	45,8
2,448	25,6	1,431	31,7	0,853	47,7
2,406	25,5	1,412	31,8	0,803	49,7
2,370	23,6	1,363	33,2	0,753	51,5
2,368	24,7	1,352	32,0	0,692	54,5
2,317	23,7	1,325	32,4	0,638	57,6
2,270	23,9	1,297	74,8	0,567	61,8
2,240	26,5	1,292	33,6	0,517	65,9
2,139	26,9	1,284	36,1	0,459	71,7
2,107	26,5	1,270	36,6	0,409	77,1
2,006	26,6	1,237	37,1	0,359	84,4
1,946	27,7	1,221	37,7		

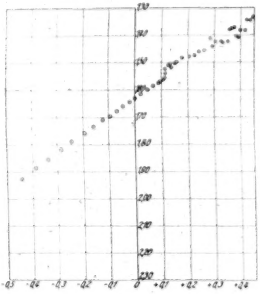


Fig. 6.

In seiner Schrift „Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz“ gibt Marcel Brillouin auf Seite 223 im ersten Teile an, daß Osborne Reynolds auf Grund theoretischer Erwägungen — mir war die Originalarbeit hier bei den schlechten Bibliotheksverhältnissen der Universität Buenos Aires leider nicht zugänglich — für seine Konstante den Wert von ungefähr 560 berechnet habe, daß ihm indes seine Experimente den viermal größeren Wert von etwa 2000 ergeben hätten. Mit dem für Wasser gefundenen Werte bin ich demnach dem theoretisch geforderten sehr nahe gekommen.

Aus der graphischen Darstellung der Beobachtungen bei 4° und 20° geht deutlich hervor, daß die nicht mehr zur Poiseuilleschen Strömung gehörenden Punkte ihrerseits auf einem ausgesprochenen Kurvenzuge liegen. Wird der Druck hinreichend gesteigert oder die Temperatur entsprechend erhöht, so kommt man allmählich in das Gebiet der reinen Hagenschen Turbulenzströmung. Das Auftreten einer gebrochenen Linie, von der Art, wie sie Reynolds für das Übergangsgebiet durch seine Messungen gefunden hatte, konnte bisher bei meiner Versuchsanordnung nicht beobachtet werden. Will man sich zu der Auffassung verstehen, daß alle Punkte, von der Poiseuilleschen Strömung an durch das Übergangsgebiet hinauf bis zur Hagenschen Turbulenzströmung einem einzigen hyperbolischen Kurvenzuge angehören, und sucht man durch Ausgleichung zu der entsprechenden Gleichung zu gelangen, so enthielte diese allgemeine Strömungsgleichung die Poiseuillesche und die Hagensche Strömung als Spezialfälle. Ich hoffe, daß ich der Aufforderung von Herrn G. Mie, mein Beobachtungsmaterial in diesem Sinne rechnerisch zu verwerten, noch in diesem Jahre nachkommen kann.

Von 35° an unterscheiden sich die graphischen Darstellungen der Wassermessungen nicht mehr wesentlich von den bisher publizierten für Äthylazetat, Chloroform, Azeton und Amylen. Die Punkte, an denen die Hagensche Turbulenz aufhört zu existieren (die Diskontinuitätspunkte), haben die folgenden Koordinaten:

Temp.	$\log p$	$-\log t_{(\text{berechn.})}$
35°	+0,3416	−1,4450
40°	+0,2596	−1,4864
45°	+0,1824	−1,5244
50°	+0,1086	−1,5599

Die Gerade, die man durch sie hindurchlegen kann, hat die Neigung 0,4774; setzt man dafür den Wert 0,5, so erhält man die Gleichung

$$-\log t = -1{,}6154 + 0{,}5 \cdot \log p$$

oder

$$\sqrt{p} \cdot t = 41{,}25\,,$$

welche die Beobachtungen sehr genau wiedergibt. Setzt man in der früher von mir abgeleiteten allgemeinen Gleichung für die Diskontinuität:

$$t = 41{,}1 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{p}}$$

für Wasser den Wert $D = 1$ ein, so erhält man als spezielle Gleichung

$$\sqrt{p} \cdot t = 41{,}1.$$

Die Abweichung bleibt innerhalb der Fehlergrenzen.

In dem Satze meiner Dissertation „Die Abhängigkeit des Übergangs von Turbulenz I nach Turbulenz II ist auffallend“ hat das Wort „auffallend“ nur den Sinn des „In-die-Augen-fallend“ gehabt. Die Herren Cl. Schaefer und Frankenberg haben den Ausdruck leider in dem Sinne des Wortes „sonderbar“ oder „auffällig“ aufgefaßt und den betreffenden Satz dahin verstanden, als ob mir die Abhängigkeit des Übergangs von der Temperatur als etwas vorgekommen

wäre, dessen Deutung Schwierigkeiten bereitet. Da meine Messungen zu einem so einfachen Ausdruck für die Lage der Diskontinuität geführt hatten, lag für mich kein Grund vor, in dem Vorgange etwas Auffälliges zu finden.

Für die Hagensche Turbulenz führte die Ausgleichsrechnung zu den folgenden Gleichungen:

Temperatur	Gleichungen
35°	$-\log t = -1{,}6694 + 0{,}6540 \cdot \log p$
40°	$-\log t = -1{,}6566 + 0{,}6545 \cdot \log p$
45°	$-\log t = -1{,}6442 + 0{,}6587 \cdot \log p$
50°	$-\log t = -1{,}6314 + 0{,}6594 \cdot \log p$

Unter der Annahme eines konstanten $B = 0{,}657$[1]) erhält man die folgenden Werte für A:

$$A_{35°} = -1{,}6696 \qquad A_{45°} = -1{,}6442$$
$$A_{40°} = -1{,}6568 \qquad A_{50°} = -1{,}6316.$$

Ihre Abhängigkeit von der Temperatur kann durch die lineare Gleichung

$$A = -1{,}7582 + 0{,}002532 \cdot \vartheta$$

ausgedrückt werden, so daß man für die Hagensche Turbulenzströmung beim Wasser die allgemeine Gleichung

$$p^{0{,}657} \cdot t \cdot e^{-0{,}005880 \cdot \vartheta} = 57{,}31$$

erhält.

Der Exponent von e weicht ganz erheblich von den bei andern Flüssigkeiten gefundenen ab; es ist also nicht möglich, die bisher benutzte Formel

$$t = C \frac{V}{p^n \cdot e^{\frac{\vartheta}{273}}}$$

auf Wasser in Anwendung zu bringen. Da Wasser als eine assoziierte Flüssigkeit zu betrachten ist, so wäre die Abweichung des e-Exponenten von dem bisher benutzten Mittelwert 0,003663 an sich nicht weiter auffällig, da die Assoziation mit steigender Temperatur zurückzugehen pflegt und demnach die Durchflußgeschwindigkeit rascher zunehmen muß, als es an den bisher beobachteten, nicht assoziierten Flüssigkeiten der Fall war. Ich hatte gehofft, aus der beobachteten Abweichung in der Größe des Exponenten von e und unter Berücksichtigung der bei den Estern gültigen Beziehung für C_{Hagen} von der Form

$$C_{\text{Hagen}} = 12{,}25 \cdot \sqrt{M}$$

etwas über den Assoziationsgrad des Wassers und seine Änderung mit der Temperatur aussagen zu können, möchte aber vorläufig, nachdem meine universelle Gleichung für die Hagensche Turbulenz von den Herren Cl. Schaefer und Frankenberg beanstandet worden ist, mich darauf beschränken, auf die Abweichung nur hinzuweisen, und durch weitere Untersuchungen mit anderen Kapillarröhren zunächst eine Entscheidung zwischen der Schaefer-Frankenbergschen Formulierung und der meinigen herbeizuführen suchen.

Die Herren Schaefer und Frankenberg setzen voraus, daß die hydrodynamischen Gleichungen sich ohne weiteres auf das Gebiet der Hagenschen Turbulenzströmung übertragen lassen, und kommen daher für den Triebdruck p, der nur von Größen, die in diesen Gleichungen vorkommen, abhängig sein kann, also von der Dichte ϱ, der inneren Reibung k, der Geschwindigkeit v und einer beliebig gewählten linearen Dimension L der Röhre, zu der Gleichung:

$$[p] = [\varrho^x \cdot k^y \cdot L^z \cdot v^n].$$

Nun haben die Größen dieser Gleichung die folgenden Dimensionen:

$$p = M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$$
$$\varrho = M \cdot L^{-3}$$
$$k = M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$$
$$v = L \cdot T^{-1}.$$

Setzt man diese in die Gleichung ein, so gelangt man zu:

$$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2} =$$
$$= M^x \cdot L^{-3x} \cdot M^y \cdot L^{-y} \cdot T^{-y} \cdot L^z \cdot L^n \cdot T^{-n},$$

woraus sofort folgt:

$$1 = x + y$$
$$-1 = -3x - y + z + n$$
$$-2 = -y - n.$$

Die Gleichungen für xyz lauten dann:

$$x = n - 1$$
$$y = 2 - n$$
$$z = n - 2.$$

Man hat demnach die allgemeine Gleichung:

$$[p] = [\varrho^{n-1} \cdot k^{2-n} \cdot L^{n-2} \cdot v^n],$$

oder wenn man für v seine Dimension einführt:

$$[p] = [\varrho^{n-1} \cdot k^{2-n} \cdot L^{2n-2} \cdot T^{-n}].$$

Multipliziert man mit T^n und zieht die $n$te Wurzel, so gelangt man zu

$$\left[p^{\frac{1}{n}} \cdot T\right] = \left[\varrho^{\frac{n-1}{n}} \cdot k^{\frac{2-n}{n}} \cdot L^{\frac{2n-2}{n}}\right]$$

und unter Berücksichtigung von

$$p^{\frac{1}{n}} \cdot t = C$$

kommt man zur Schlußgleichung:

$$[C] = \left[\varrho^{\frac{n-1}{n}} \cdot k^{\frac{2-n}{n}} \cdot L^{\frac{2n-2}{n}}\right].$$

1) Der deutliche Gang in den Werten von B scheint doch darauf hinzudeuten, daß B mit steigender Temperatur sich dem Grenzwert 0,666 ... nähert; vielleicht gilt letzterer Wert streng in der Nähe des Siedepunkts.

C muß also insofern eine Funktion von ϑ sein, als es ϱ und k sind, die Änderung von L, worunter etwa der Radius der Röhre verstanden werden kann, mit der Temperatur ist im Verhältnis zu den Änderungen der beiden anderen Faktoren so klein, daß man sie vernachlässigen kann.

Prüft man diese Folgerung an den Beobachtungen des Wassers, so gelangt man unter Benutzung der Angaben des Landolt-Börnstein[1]) zu der folgenden Tabelle der relativen Werte von C:

Temperatur	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Abweichung in Prozenten
4°	1,308	1,395	— 6,65 [2])
10°	1,262	1,317	— 3,57
20°	1,191	1,213	— 1,85
30°	1,124	1,128	— 0,36
35°	1,091	1,092	— 0,09
40°	1,063	1,058	+ 0,47
45°	1,030	1,028	+ 0,19
50°	**1,000**	**1,000**	**0,00**
55°	0,971	0,974	— 0,31
60°	0,944	0,950	— 0,63
65°	0,916	0,928	— 1,31
70°	0,890	0,906	— 1,79
75°	0,866	0,887	— 2,42

Die berechneten Werte stimmen mit den durch Beobachtung gefundenen nur in dem kleinen Intervall von 30°—60° überein, unterhalb und oberhalb dieser Grenzen weichen sie mit einem deutlich ausgesprochenen Gange und einem Betrage, der die Fehlergrenzen weit überschreitet, von den wirklichen Werten ab. Da die Gleichung der Herren Schaefer und Frankenberg, wenn sie richtig wäre, für sämtliche Flüssigkeiten gültig sein muß, einerlei, ob assoziiert oder nicht, so berechtigt ihr Versagen für die turbulente Strömung des Wassers zu der Annahme, daß die Voraussetzung der beiden Herren hinsichtlich der Übertragbarkeit der hydrodynamischen Gleichungen auf die Hagensche Turbulenz wahrscheinlich nicht zutrifft, zum mindesten aber, daß man nicht berechtigt ist, mit der Poiseuilleschen Reibungskonstanten zu operieren. Daß die Formel der genannten Autoren die bisher publizierten Beobachtungen über Turbulenzreibung von Äthylazetat, Chloroform, Azeton und Amylen mit hinreichender Genauigkeit wiederzugeben vermag, soll nicht geleugnet werden; ich kann indes nicht finden, daß ihre Gleichung, wie von ihnen behauptet wird, der meinigen überlegen ist. In der nachfolgenden Tabelle habe ich den Vergleich beider Formulierungen für Äthylazetat durchgeführt; die Zahlen sprechen für sich selber.

Temp.	C beob.	C berechnet nach Schaefer	Diff.	Sorkau	Diff.
			Proz.		Proz.
8°	1,125	1,137	1,07	1,116	0,80
7°	1,094	1,104	0,91	1,087	0,62
12°	1,073	1,080	0,65	1,068	0,46
17°	1,052	1,057	0,47	1,048	0,38
20°	1,040	1,040	0,00	1,040	0,00
25°	1,020	1,022	0,19	1,018	0,19
30°	**1,000**	**1,000**	**0,00**	**1,000**	**0,00**
35°	0,980	0,981	0,10	0,981	0,10
40°	0,961	0,961	0,00	0,964	0,31
50°	0,924	0,926	0,22	0,929	0,54
60°	0,889	0,894	0,56	0,895	0,67

Die Herren Schaefer und Frankenberg haben seinerzeit den Vergleich beider Formeln unter Benutzung der Amylenbeobachtungen gezogen, also bei derjenigen Flüssigkeit, bei der anscheinend die größten Abweichungen zwischen den beobachteten Werten und den auf Grund meiner Formel berechneten vorlagen. Ich habe die Rechnung noch einmal ausgeführt, wobei für k die Angaben des Landolt-Börnstein (1905) maßgebend waren, während ϱ auf Grund der im Beilstein befindlichen Werte interpoliert wurde. In der Tat ist die Übereinstimmung der Schaefer-Frankenbergschen Werte mit den durch Beobachtung gefundenen sehr befriedigend, doch liefert auch meine Formel Werte, die nur um 1 Proz. und weniger von der Beobachtung abweichen. Benutzt man die Gleichung:

$$\frac{\vartheta}{p^n \cdot t \cdot e^{273}} = 82{,}1 \quad [n = 0{,}658],$$

so erhält man die folgenden Zahlenwerte:

Temp.	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Differenz in Sekunden	Differenz in Prozenten
0°	29,9	30,2	— 0,30	1,00
10°	28,95	29,1	— 0,15	0,52
20°	28,05	28,15	— 0,1	0,35
30°	27,2	27,05	+ 0,15	0,55
40°	26,35	26,1	+ 0,25	0,95

Die Abweichungen sind so gering, daß man sie als noch innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachten kann. Zwar ist ein Gang in ihnen unverkennbar, doch letzteren haben auch die relativen Werte, die uns die Schaefer-Frankenbergsche Formel liefert:

Temp.	C beob.	C berechnet nach Schaefer[1])	Differenz	Sorkau	Differenz
0°	1,066	1,073	— 0,007	1,073	— 0,007
10°	1,032	1,034	— 0,002	1,034	— 0,002
20°	**1,000**	**1,000**	**0,000**	**1,000**	**0,000**
30°	0,970	0,967	+ 0,003	0,961	+ 0,009
40°	0,939	0,934	+ 0,005	0,927	+ 0,012

1) Ausgabe vom Jahre 1905.

2) Bei meiner Versuchsanordnung ist $C_4 = 74{,}96$; der nach Schaefer-Frankenberg resultierende Wert 79,95 weicht um volle 5 Sekunden davon ab.

1) Setzt man den Wert bei 0° gleich 1, so erhält

Wie wenig man auf anscheinend große Differenzen bei den relativen Werten geben kann, zeigt die 40°-Reihe; die recht große Differenz von 0,012 stellt bei den kleinen Durchflußzeiten des Amylens nur einen Fehler von 0,25 Sekunden beim Druck von 1 kg pro cm² vor. Ich hoffe, daß die Beobachtungen, welche ich zusammen mit Herrn Trifón Ugarte angestellt habe, und mit deren rechnerischen Verwertung ich augenblicklich beschäftigt bin, neues brauchbares Material zur Prüfung meiner Formel auf ihre Zulässigkeit beibringen werden; die Messungen umfassen Äthylazetat (5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45° und 50°), Äthyläther (5°, 10°, 15°, 20°, 25°), Quecksilber (5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, 60° und 70°), Azeton (25°, 30° und 35°) und Chloroform (25°, 30° und 35°), und sind mit einem Apparat ausgeführt, der sich von dem von mir bisher benutzten unterscheidet.

Der Vorteil, den meine Formel bietet, ist unverkennbar: Die Konstanten, die sie uns liefert, sind frei vom Temperatureinfluß und können in bezug auf Konstitutionseinflüsse miteinander verglichen werden. Die Schaefer-Frankenbergsche Formulierung dagegen ersetzt die Turbulenzreibungskonstante durch das Produkt zweier Faktoren, die von Fall zu Fall empirisch zu bestimmen sind, und deren Abhängigkeit von der Temperatur man bisher nur durch mehr oder weniger komplizierte Interpolationsgleichungen hat ausdrücken können. Da der Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Dichte von Flüssigkeiten nicht bekannt ist, so ist es ausgeschlossen, mit Hilfe der Schaefer-Frankenbergschen Formel irgend etwas über die Beziehungen zwischen innerer Reibung und chemischer Zusammensetzung von Flüssigkeiten auszusagen.

Der reibungslose Durchfluß wurde bei 50° einwandfrei realisiert. Aus sieben Beobachtungen wurde die Gleichung

$$-\log t = -1{,}5581 + 0{,}5 \cdot \log p$$

oder

$$\sqrt{p} \cdot t = 36{,}15$$

abgeleitet, welche die Messungen sehr gut wiedergibt:

(siehe nächste Tabelle).

p	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$	Differenz in Sekunden
2,769	21,6	21,7	— 0,1
2,734	22,2	21,85	+ 0,35
2,651	22,2	22,2	0,0
2,370	23,6	23,5	+ 0,1
2,317	23,7	23,75	— 0,05
2,270	23,9	24,0	— 0,1
1,916	25,9	26,1	— 0,2

Auch die drei höchstgelegenen Punkte bei 45° gehören der berechneten Geraden an; die Abweichungen bleiben innerhalb 0,2 Sekunden.

Setzt man in die von mir früher abgeleitete Gleichung

$$t = 36{,}05 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{p}},$$

D gleich 1, so gelangt man zu $C = 36{,}05$, während durch Ausgleichung der Beobachtungen für C der Wert 36,15 gefunden wurde; die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Für $n = 2$ geht die Dimensionsformel:

$$[C] = \left[\varrho^{\frac{n-1}{n}} \cdot k^{\frac{2-n}{n}} \cdot L^{\frac{2n-2}{n}}\right]$$

über in

$$[C] = \left[\varrho^{\frac{1}{2}} \cdot k^0 \cdot L^1\right] = \left[\varrho^{\frac{1}{2}} \cdot L^1\right].$$

Die Konstante C ist also unabhängig von dem Reibungskoeffizienten k, gleichgültig welcher Art, hängt ab von den Dimensionen der Kapillare und ist proportional der Quadratwurzel aus der Dichte; da die Änderung der Kapillardimensionen mit der Temperatur gegen die der Dichte vernachlässigt werden kann, so kann sich C mit der Temperatur nur im Verhältnis zur Quadratwurzel aus der Dichte ändern. In der Mehrzahl der Fälle ist die Variation der Dichte mit der Temperatur im Verhältnis zum Gesamtbetrage der Dichte so klein, daß die Wirkung auf C innerhalb der Fehlergrenzen bleibt; daher hat es den Anschein, als wenn im Gebiet des reibungslosen Durchflusses die Temperatur keine Wirkung mehr auf die Konstante C ausübt.

Das Gebiet der sogenannten Turbulenz II (Zwischengebiet zwischen der Hagenschen Turbulenz und des reibungslosen Durchflusses) wurde nicht weiter berücksichtigt. Beim Arbeiten mit einem neuen Reibungsapparat, den uns die Firma Arno Haak in Jena geliefert hat, und bei welchem die Austrittstellen der Kapillaren mit den Schenkeln sehr gleichmäßig verblasen sind, haben sich Gebiet I und III mit Leichtigkeit verwirklichen lassen, doch war Gebiet II unauffindbar; es scheint demnach, als wenn Turbulenz II durch die etwas unregelmäßige Form der Eintrittsstelle der Kapillare meines bisherigen Apparates bedingt wurde. Wenn ich in meiner Dissertation mich der Mühe unterzogen hatte, die Beobachtungen des Gebiets II,

man (unter Benutzung der Daten von Landolt-Börnstein und Beilstein) für 20° den Wert **0,932**, statt des von den Herren Schaefer und Frankenberg angegebenen Wertes 0,948.

trotzdem ich es von vornherein als ein labiles Gebiet bezeichnet hatte, durch die Methode der kleinsten Quadrate auszugleichen — Herr Prof. Mie ist in diesem Punkte nicht mit mir einverstanden gewesen —, so war es deswegen geschehen, weil aus der graphischen Darstellung hervorzugehen schien, daß die Reibung in diesem Gebiete sich bei steigender Temperatur vermehrte statt abzunehmen. Um das Phänomen außer Zweifel zu stellen, mußte ich mir die erforderlichen Gleichungen verschaffen und dann feststellen, ob die Zunahme gleichmäßig erfolgte. Das Resultat war dann mein positiver Temperaturkoeffizient, von dem die Herren Schaefer und Frankenberg meinen, daß ich ihn zwar gefunden, aber nicht weiter beachtet hätte. Da ich mich der philosophischen Fakultät in Greifswald gegenüber verpflichtet hatte, Änderungen, die für notwendig erachtet wurden, an meiner Dissertation vornehmen zu lassen, so blieb mir nichts weiter übrig, als mich der höheren Einsicht des Herrn Referenten zu fügen, als er das Wachstum von C_2 wegen der Kleinheit des ganzen Intervalls und der schwankenden B-Werte nicht anerkennen wollte und einen dahingehenden Passus in meine Dissertation einfügte. Ich habe mich sehr gefreut, als ich aus den Darlegungen der Herren Schaefer und Frankenberg ersah, daß mein positiver Temperaturkoeffizient von der Dimensionsformel, gegen die ja an sich nichts einzuwenden ist, geradezu als notwendig für das Gebiet II gefordert wird, mehr aber noch, als nun auch Herr Prof. Mie mir in einem Privatbriefe zugegeben hat, daß meine Formel

$$C_2 = e^{+0{,}0011713 \cdot \vartheta} \cdot \text{Konstante}$$

berechtigt war.

Buenos Aires, Chemische Abteilung am Instituto Nacional del Profesorado Secundario, den 14. Mai 1913.

(Eingegangen 9. Juni 1913.)

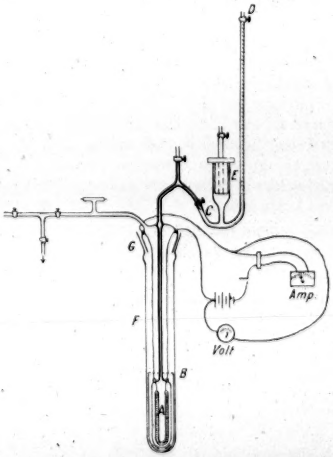
Eine neue Methode zur Messung von wahren spezifischen Wärmen.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Von F. A. Lindemann und F. Schwers.

Nernst und Eucken haben eine Methode ausgearbeitet[1]), um die wahre spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Es handelt sich dabei im wesentlichen darum, die zu untersuchende Substanz selbst als Kalorimetersubstanz zu benutzen. Hierbei wurde eine gemessene Menge elektrischer Energie zur Erhitzung zugeführt und aus dem Widerstand des Heizdrahtes die Temperaturerhöhung bestimmt. Diese Methode hatte den Nachteil, daß man den Temperaturkoeffizienten des Widerstands des Heizdrahtes außerordentlich genau kennen mußte. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, versuchten wir, auf Anregung von Herrn Professor Nernst, eine Methode auszuarbeiten, die eine direkte Temperaturbestimmung ermöglicht. Wenn auch infolge prinzipieller Schwierigkeiten diese Methode nicht so allgemein anwendbar ist wie die von Nernst und Eucken erdachte, so mag dennoch eine Beschreibung lohnend sein, da die andere Methode bei ganz tiefen Temperaturen versagen dürfte wegen des sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Widerstandsdrähte.

Das Prinzip der Methode besteht bei einer ähnlichen Anordnung wie der Nernstschen darin, die Temperaturerhöhung direkt mittels eines Wasserstoff- oder Heliumthermometers zu messen, welche deswegen besonders brauchbar erscheint, da bei tiefen Temperaturen die Korrektion wegen des schädlichen Raumes verschwindend klein wird. Die Versuchsanordnung ist aus nachstehender Figur sofort ersichtlich. Die Substanz wird in das Gefäß A gefüllt, welches außerdem einen von einer dünnwandigen Glasröhre geschützten Konstantandraht enthält, und an die Kapillarröhre B angeschmolzen; daran schließt sich in C die graduierte Ablesungsröhre D nebst Quecksilber-



1) Siehe Eucken, diese Zeitschr. **10**, 586, 1909; Nernst, Annalen der Physik (4) **36**, 395, 1911.

reservoir E, dessen Volumen sich mittels einer genau passenden Eisenschraube innerhalb weiter Grenzen verändern läßt. Nach mehrmaligem Evakuieren wird das Ganze mit trockenem Wassserstoff gefüllt und Temperatur sowie Druck gemessen. Der Apparat wird durch den Schliff G luftdicht in das Glasgefäß F eingeschlossen, welches durch eine Gaedepumpe evakuiert werden kann. — Um Strahlungsverluste nach oben zu vermeiden, wird das Gefäß mit einem Silbermantel umgeben, welcher mittels Quecksilber und ein am Boden von F eingeschmolzenes Platinblech in direktem metallischen Kontakt mit dem flüssigen Luft- bzw. Wasserstoffbade steht.

Damit das Gefäß A auf keiner größeren Fläche mit dem Silbergefäß in Kontakt sei, wurden einige Glasspitzen an dessen Oberfläche angeschmolzen.

Die Messung wird folgendermaßen ausgeführt: das Gefäß A mit Umhüllung wird in das kalte Bad gebracht; der Temperaturausgleich erfolgt ziemlich rasch, wenn eine Spur Wasserstoff in F eingelassen wird; während des Abkühlens fällt der Druck im Luftthermometer, und das Quecksilber stellt sich schließlich entsprechend der Temperatur des Bades ein. Die Schraube des Quecksilberreservoirs wird während der ganzen Zeit gedreht und schließlich der Spiegel des Quecksilbers genau auf die Glasspitze bei C eingestellt. Der Wasserstoff in F wird sodann ausgepumpt und eine Zeitlang der Gang beobachtet. Dann wird während einer genau gemessenen Anzahl Sekunden ein Strom von gemessener Spannung und Stromstärke durch den Konstantandraht geschickt. Im Luftthermometer erhöht sich die Temperatur, und es stellt sich ein neuer Druck ein, der auf der Skala abgelesen wird, nachdem man mittels der Schraube die Oberfläche des Quecksilbers wieder in Berührung mit der Glasspitze gebracht hat. Nach wie vor jedem Versuch wird die Temperatur jede Minute beobachtet so lange, bis der Gang konstant wird. Nach bekannten Methoden erhält man aus Wärmezufuhr und Temperaturerhöhung die Wärmekapazität der Substanz.

Zuerst sei eine Versuchsreihe mit dem leeren Gefäß mitgeteilt (T = absolute Temperatur, E = Energie (Kalorien), WC = Wärmekapazität, AW = Atomwärme):

T	E	ΔT	WC
26,1°	0,666	4,405°	0,151
32,6	0,718	3,360	0,214
37,0	1,384	4,690	0,295
42,0	1,319	3,342	0,394
45,9	1,320	3,095	0,427

Bei höherer Temperatur stellte es sich heraus, daß die Versuche mit dem nicht beschwerten Gefäß wegen des großen Temperaturganges etwas ungenau ausfielen. Das Gefäß wurde deshalb mit Blei gefüllt, dessen spezifische Wärme genau bekannt ist, und der Wert für das leere Gefäß als Differenz ermittelt.

T	WC (Gefäß + Pb)	WC (0,2943 Mol Pb)	WC (leeres Gefäß)
82,8°	2,905	1,722	1,183
88,3	2,985	1,752	1,233

Die Brauchbarkeit der Methode wurde an KCl geprüft; die mit 36,88 g Substanz (die zwei letzten mit 35,09 g) gemachten Beobachtungen ergaben:

T	E	ΔT	WC	$WC_{corr.}$	AW	AW (Nernst)
22,8°	2,50	3,504°	0,71	0,615	0,62	0,56
25,0	3,97	5,225	0,76	0,65	0,66	0,66
30,5	5,18	4,324	1,20	1,01	1,02	0,98
31,6	5,14	4,051	1,27	1,05	1,06	1,07
35,6	5,12	3,226	1,59	1,30	1,31	1,39
39,4	7,71	3,748	2,056	1,712	1,73	1,79
42,9	7,71	2,934	2,63	2,21	2,23	2,21
84,3	30,91	5,792	5,337	4,14	4,40	4,36
89,3	20,71	3,776	5,485	4,253	4,52	4,47

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, ist die Übereinstimmung mit den Werten nach der früheren Methode sehr befriedigend.

Wir hatten ursprünglich die Absicht, mittels dieser Methode die spezifische Wärme einer Reihe pulverförmiger Substanzen zu bestimmen. Wie sich aber herausstellte, läßt sich dies nur in den wenigsten Fällen durchführen, da die meisten Pulver, ähnlich wie von Dewar bei Kohle bemerkt wurde, den Wasserstoff bei tiefer Temperatur stark adsorbieren. Es läßt sich also die Methode vorläufig nur für Metalle, die scheinbar wenig adsorbieren, oder für grobkörnige Pulver ausführen. Durch Verwendung von Edelgasen ließe sich dieser Übelstand wohl zum größten Teil vermeiden; da man aber auch hier niemals eine Garantie hat, daß eine geringe Menge nicht adsorbiert wird, schien es einstweilen nicht sehr lohnend, die Methode weiter durchzuarbeiten und eventuell noch zu verfeinern.

Für die Substanzen, die nicht adsorbieren, läßt sich also die Methode mit sehr guter Genauigkeit verwenden, und man wird wohl auf das Prinzip zurückkommen müssen, wenn man spezifische Wärmen bei noch tieferen Temperaturen (bei flüssigem Helium) messen will.

Berlin, Mai 1913.

(Eingegangen 18. Juni 1913.)

Elektronisierung und Ionisierung von Kanalstrahlen.

Von J. Stark.

§ 1. Elektronisierung. — In einer interessanten Mitteilung[1]) in dieser Zeitschrift hat sich J. Franck mit dem Einfluß der Elektronenaffinität auf die Ladung der Kanalstrahlen beschäftigt. Sie gibt mir Veranlassung, meine an verschiedenen Stellen bereits angedeuteten Vorstellungen über die elementaren Vorgänge an Kanalstrahlen eingehender darzulegen.

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Vermutung[2]) geäußert, daß positive Kanalstrahlen auf ihrem Wege hinter der Kathode durch Anlagerung negativer Elektronen neutral werden können. Daß dieser Vorgang in der Tat statthat, haben W. Wien, J. J. Thomson, H. v. Dechend und W. Hammer, J. Koenigsberger und K. Kilchling mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse außer allen Zweifel gesetzt[3]). Es folgt auch aus meinen und meiner Mitarbeiter Beobachtungen über die Verteilungskurven der bewegten Intensität von Serienlinien einer Reihe von Elementen. Das Auftreten von bewegter Intensität im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall einer einwertigen Linie oder im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall einer zweiwertigen Linie läßt sich nämlich zwanglos daraus erklären, daß ein zwei- bzw. dreiwertiges positives Atomion in den Kanalstrahlen durch Anlagerung eines Elektrons in ein ein- bzw. zweiwertiges Ion sich verwandeln kann.

Um den Übergang eines höherwertigen Atomions in ein niederwertiges Ion oder in ein neutrales Atom kurz bezeichnen zu können, habe ich für den Vorgang der Anlagerung eines Elektrons an einen positiven Kanalstrahl das Wort „Elektronisierung" gebraucht, und in diesem Sinne von einer mehrfachen Elektronisierung gesprochen, um auszudrücken, daß ein mehrwertiges Atomion nicht bloß ein, sondern mehrere Elektronen anlagern könne. Für die Wahl dieses neuen Wortes war indes nicht bloß das Streben nach Kürze im Ausdruck maßgebend, sondern auch noch die Absicht, durch die Bezeichnung „Elektronisierung der Kanalstrahlen" diesen Vorgang unterscheidend von der bekannten Wiedervereinigung oder Rekombination der Gasionen zu charakterisieren. Hierbei war für mich nicht der Unterschied maßgebend, daß in dem bekannten Fall der Wiedervereinigung negative Gasionen großer Masse, im Falle der Kanalstrahlen freie negative Elektronen in Reaktion treten, sondern ich war der Ansicht, daß die zwei Vorgänge selbst voneinander verschieden sind.

Wenn auch die Tatsache der Elektronisierung der Kanalstrahlen außer Frage steht, so könnte man sich über den elementaren Vorgang hierbei doch verschiedene Ansichten bilden. Man könnte zunächst geneigt sein, die Vorstellung von dem elementaren Vorgang der Wiedervereinigung der Gasionen auf die Elektronisierung der Kanalstrahlen zu übertragen, also anzunehmen, daß positive Kanalstrahlen im Verfolg ihrer Bahn, und freie, irgendwo erzeugte Elektronen im Verfolg ihrer Bahn nach dem Spiele des Zufalls zusammenstoßen und dann sich miteinander vereinigen. Herr Franck hat meine Ausführungen über die Elektronisierung von *He*-Kanalstrahlen im Sinne einer Wiedervereinigung von Gasionen aufgefaßt. Beim Nachlesen derselben gebe ich allerdings zu, daß vor allem das Wort spezifische Zahl der freien Elektronen diese Auffassung veranlassen konnte. Indes hatte ich bereits damals eine andere Vorstellung im Auge. Ehe ich jedoch diese auseinandersetze, möchte ich betonen, daß ich W. Wien und J. Franck durchaus zustimme, wenn sie die Annahme einer merklichen „Rekombination" der Kanalstrahlen verwerfen; die von W. Wien in dieser Hinsicht angeführten Überlegungen und Beobachtungen halte ich für beweiskräftig.

Ein zweiter Weg zur Deutung der Elektronisierung der Kanalstrahlen wird mit der zuerst von W. Wien[1]) eingeführten Annahme beschritten, daß der Zusammenstoß der positiven Kanalstrahlen mit neutralen Gasatomen der Anlaß zur Elektronisierung ist. Diese Annahme liegt auch folgender Vorstellung von dem elementaren Vorgang der Elektronisierung der Kanalstrahlen zugrunde.

Durch den Stoß eines positiven Kanalstrahlatomions auf ein neutrales Atom kann dieses ionisiert, also zur Emission eines negativen Elektrons veranlaßt werden. Das frei werdende Elektron kann hierbei in der Richtung des vorwärtsfliegenden Kanalstrahlions eine Geschwindigkeit erhalten, und dann dank der wechselseitigen elektrischen Kraft mit ihm in eine Reaktion treten, welche mit der Anlagerung des Elektrons an das positive Atom endigt. Die Häufigkeit einer solchen Elektronisierung in einem Kanalstrahlenbündel hängt nicht ab von der Zahl der irgendwo erzeugten freien Elektronionen, sondern ist proportional der Zahl der Stöße, welche mit Ionisierung des gestoßenen

1) Diese Zeitschr. **14**, 623, 1913.
2) J. Stark, diese Zeitschr. **4**, 583, 1903.
3) Zusammenstellung der Literatur: H. v. Dechend und W. Hammer, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 34, 1911.

1) W. Wien, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1911, 773.

Gasatoms verbunden sind. Man kann, wie ich bereits früher annahm, die Zahl dieser Elektronisierungen dadurch verringern, daß man „die durch die Ionisierung frei werdenden negativen Elektronen sofort nach ihrer Entstehung schwer beweglich macht", indem man sie an neutrale Gasatome sich anlagern läßt. Wie ich unterdes erkannt habe, ist noch die Wiederanlagerung an das ionisierte Gasatom selbst in Betracht zu ziehen; ist nämlich das elektrische Feld an dessen Oberfläche ausgedehnt und günstig für die Anlagerung negativer Elektronen, ist mit anderen Worten das von dem Kanalstrahl gestoßene Atom elektronegativ, so wird ein von ihm infolge der Stoßerschütterung emittiertes Elektron nicht zusammen mit dem Kanalstrahlion fortlaufen können, sondern wird von dem Kraftfeld des Gasatoms wieder zurückgeholt und angelagert werden, eine Annahme[1]), welche auch zur Deutung des Fehlens des lichtelektrischen Effekts bei der Jodfluoreszenz dienen kann. In welchem Maße die Anlagerung der durch den Stoß positiver Kanalstrahlen in deren Richtung emittierten Elektronen an andere neutrale Gasatome auf dem Wege des Dupletts Ion—Elektron und die Wiederanlagerung der emittierten Elektronen an die eigenen Atome sich an der endlichen Elektronisierung eines Kanalstrahlenbündels beteiligen, sei nicht weiter erörtert. In beiden Fällen von Anlagerung begünstigen, wie leicht zu sehen ist, elektropositive Gasatome die Elektronisierung mehr als elektronegative.

§ 2. Ionisierung. — Die Idee, daß neutrale Kanalstrahlen durch Stoß sich selbst ionisieren können, ist zuerst von W. Wien geäußert worden. Durch seine Beobachtungen, diejenigen von J. J. Thomson, J. Koenigsberger und K. Kilchling, H. v. Dechend und W. Hammer (vgl. oben) ist die Tatsache der Ionisierung der Kanalstrahlen ebenso sicher wie diejenige der Elektronisierung festgestellt. Sie folgt außerdem aus meinen und meiner Mitarbeiter spektralen Beobachtungen an Kanalstrahlen; neu ist das durch diese gewonnene Resultat, daß ein ein- oder zweiwertiges Kanalstrahlenion durch Selbstionisierung durch Stoß in ein höherwertiges Ion sich verwandeln kann.

Über den elementaren Vorgang der Ionisierung eines Kanalstrahlenteilchens können die Ansichten wohl kaum auseinandergehen. Wir haben uns nämlich vorzustellen, daß beim Stoß eines neutralen oder positiven Kanalstrahlenteilchens auf ein Gasatom ein abtrennbares Elektron des Kanalstrahls durch das wechselseitige Kraftfeld einen so großen Impuls erfährt, daß es als langsamer Kathodenstrahl emittiert wird.

Auf diesen Vorgang hat Franck seine Vorstellung von der verschiedenen Elektronenaffinität der chemischen Atome angewendet und gefolgert, daß der Stoß auf ein elektronegatives Gasatom häufiger mit einer Ionisierung des stoßenden Kanalstrahls endige als der Stoß auf ein elektropositives Gasatom. Diese Idee scheint mir glücklich und geeignet, die Beobachtung zu erklären, daß durch den Zusatz von O_2 oder J_2 zu *He* die bewegte Intensität der Linien der zweiwertigen *He*-Strahlen erheblich verstärkt[1]) wird. Doch darf man den Einfluß der Elektropositivität und der Elektronegativität der Gasatome auf die Ionisierung von Kanalstrahlen auch nicht überschätzen. Entscheidend hierfür scheint mir die Größe der kinetischen Energie des stoßenden Kanalstrahlenteilchens sowie dessen eigene Struktur zu sein. Um hochwertige Kanalstrahlionen eines Elements zu erhalten, hat man erstens dafür zu sorgen, daß sie einerseits zahlreiche Zusammenstöße mit ruhenden Gasatomen erfahren, andererseits hierbei nur wenig kinetische Energie verlieren[2]); zweitens hat man den Kathodenfall groß zu wählen. Nach manchem Mißgriff und mühevoller Erfahrung haben ich und meine Mitarbeiter die erste Forderung dadurch zu erfüllen gelernt, daß wir die Kanalstrahlen des zu untersuchenden Elements in Helium von ziemlich hohem Partialdruck verlaufen lassen. Der zweiten Forderung konnten wir leichter genügen, indem wir die Kanalstrahlen mit einem Kathodenfall von 3500, 7500 und 15000 Volt erzeugten. Auf diese Weise gelang es uns, ein-, zwei- und dreiwertige Argonstrahlen, ein-, zwei-, drei- und vierwertige Quecksilberstrahlen zu erzeugen, und zwar, indem wir die Strahlen dieser elektropositiven Elemente in dem elektropositiven Helium verlaufen ließen.

Um einem Mißverständnis über meine Auffassung von dem Ursprung der positiven Ladung der Kanalstrahlen vorzubeugen, sei mir noch folgender Hinweis erlaubt. In der Diskussion der spektralen Kanalstrahlenbilder verschiedener Elemente habe ich naturgemäß in erster Linie die Elektronisierung und Ionisierung der Kanalstrahlen hinter der Kathode nach ihrer vollendeten Beschleunigung vor der Kathode dis-

1) J. Stark, diese Zeitschr. **14**, 454, 1913.

1) Nach meiner oben entwickelten Auffassung begünstigt die Elektronegativität des durchstrahlten Gases den positiven Zustand der Kanalstrahlen bei deren Elektronisierung, indem sie diese zurückdrängt; nach Franck begünstigt sie ihn bei der Ionisierung. In Wirklichkeit dürfte sie gleichzeitig in beiden Vorgängen mit demselben Effekt ins Spiel treten.

2) Vgl. J. Stark und H. Kirschbaum, diese Zeitschr. **14**, 433, 1913.

kutiert, da die untersuchte Lichtemission weitaus überwiegend hinter der Kathode sich abspielt. Meine Ausführungen über die mehr oder minder große Deutlichkeit des Auftretens mehrerer Geschwindigkeitsintervalle in der bewegten Intensität einer Linie lassen indes keinen Zweifel, daß die Elektronisierung und Ionisierung der Kanalstrahlen auch bereits vor der Kathode während ihrer Beschleunigung wirksam sind. Hieraus ergibt sich für den Ursprung mehrfacher Ladungen und einer kontinuierlichen Reihe von Geschwindigkeiten nachstehende Folgerung.

Auch wenn ein Atom durch den Stoß eines Kathodenstrahls nur positiv einwertig geworden ist, kann es dadurch, daß es zunächst positiv einwertig vom elektrischen Feld beschleunigt wird und kinetische Energie gewinnt, dank dieser durch Stoß sich selbst ionisieren, also positiv zweiwertig werden, dann mit zweifacher positiver Ladung weiter beschleunigt werden, darauf noch einmal durch Stoß sich selbst ionisieren, also dreiwertig weiterlaufen usw.

Infolge dieses Vorgangs der mehrfachen Selbstionisierung der Kanalstrahlen vor der Kathode und infolge der in buntem Wechsel ihn ablösenden Elektronisierung entsteht offenbar eine kontinuierliche Reihe von Kanalstrahlengeschwindigkeiten hinter der Kathode; die den einzelnen Ladungsstufen entsprechenden ein- und mehrwertigen Geschwindigkeitsintervalle verschwimmen darum ineinander und können unter Umständen überhaupt nicht mehr voneinander sich abheben.

Weiter ergibt sich aus dem Vorstehenden, daß die mehrfache Ladung der Kanalstrahlen allein durch deren Selbstionisierung bewirkt werden kann, sowohl vor wie hinter der Kathode. Und an anderer Stelle gedenke ich Beobachtungen mitzuteilen, aus denen hervorgeht, daß z. B. die vierwertigen *Hg*-Kanalstrahlen ihre Ladung nicht durch die Stoßionisierung von seiten der Kathodenstrahlen, sondern überwiegend durch Selbstionisierung gewinnen.

Aachen, Physik. Institut der Technischen Hochschule, 19. Juni 1913.

(Eingegangen 23. Juni 1913.)

Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen.

Von J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum.

§ 1. Probleme, Methoden. — Wie bekannt ist, besitzt Sauerstoff zwei verschiedene Linienspektra. Das eine, das Bogenspektrum (Compoundspektrum), zuerst von J. Plücker[1]) und A. Schuster[2]) beobachtet, später von C. Runge und F. Paschen[3]) in Serien zerlegt, tritt in der positiven Säule bei relativ kleiner spez. elektrischer Leistung auf; das andere, das Funkenspektrum, erscheint in der positiven Säule des stromstarken Funkens.

Beide Spektra sind bereits in den Kanalstrahlen mit dem Ziel untersucht worden, eine bewegte Intensität an ihren Linien nachzuweisen. Dies gelingt leicht für die Funkenlinien des Sauerstoffs; F. Paschen[4]) hat für sie das Auftreten einer bewegten Intensität in den Kanalstrahlen festgestellt. Größere Anforderungen an die Lichtstärke und Dispersion des Spektrographen und an eine günstige Wahl der Versuchsbedingungen stellt die Untersuchung der Bogen- oder Serienlinien in dieser Hinsicht. Indes gelang[5]) es dem einen von uns, wenigstens für das Triplett bei λ 3947 Å das Auftreten einer bewegten Intensität unzweifelhaft nachzuweisen. Aus dem Vergleich der Bogen- und der Funkenlinien des Sauerstoffs hinsichtlich ihres Verhaltens in den Kanalstrahlen konnte er folgern, daß die zwei Linienarten Träger von verschiedener Wertigkeit haben.

Nach Gewinnung der vorstehenden Resultate über die Linienspektren des Sauerstoffs lassen sich folgende neue Fragen stellen. Erstens ist es wünschenswert, zu untersuchen, wie sich das Verhältnis der Intensitäten der Bogen- und der Funkenlinien mit dem Kathodenfall ändert, welcher die *O*-Kanalstrahlen erzeugt. Eine Prüfung dieser Frage ist vor allem für denjenigen notwendig, welcher die bewegte Intensität der Serienlinien möglichst groß erhalten will.

Zweitens erhebt sich die Frage, ob sich nicht auch in den Verteilungskurven der bewegten Intensität der Sauerstofflinien Wendepunkte und somit mehrere Geschwindigkeitsintervalle nachweisen lassen, wie es für Linien des Heliums[6]), Aluminiums[7]), Argons[8]) und Quecksilbers[9]) möglich war. Von diesem Nachweis ließ sich dann auch ohne weiteres eine Antwort auf die Frage erwarten, ob denn alle

1) J. Plücker, Pogg. Ann. **105**, 67, 1858.
2) A. Schuster, Phil. Trans. **170**, 37, 1879.
3) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.
4) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 261, 1907.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. **23**, 261, 1907; diese Zeitschr. **14**, 102, 1913.
6) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**, 499, 1913.
7) J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1913, S. 430.
8) J. Stark und H. Kirschbaum, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1913, S. 331.
9) J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer, Ann. d. Phys. 1913.

Funkenlinien des Sauerstoffs ein Atomion von derselben Wertigkeit als Träger haben, oder ob sie vielleicht in Gruppen von verschiedener Wertigkeit zu scheiden sind. Diese Frage wurde bereits durch folgende Beobachtung und Äußerung des einen von uns nahegelegt: „Alle oben angeführten Funkenlinien, welche den Dopplereffekt intensiv zeigen, sind im Funkenspektrum intensiv und scharf. Außer ihnen kommen im Funkenspektrum noch zahlreiche andere Linien vor, die verbreitert und diffus sind. Diese diffusen Funkenlinien sind im Kanalstrahlenlichte wenig intensiv; über ihren Dopplereffekt gestatten meine Spektrogramme keine sichere Aussage; wenn sie dem Sauerstoff angehören, wie es wahrscheinlich ist, gehören sie jedenfalls zu einer anderen Gruppe von Linien als die scharfen Funkenlinien".

Die Fortsetzung der früheren Untersuchungen über Sauerstoff in den angegebenen Richtungen wurde durch Schaffung eines Spektrographen[1]) von großer Lichtstärke, Dispersion und Bildschärfe im ganzen Gesichtsfeld und durch Ausarbeitung neuer Methoden für Gewinnung deutlicher Kanalstrahlenbilder ermöglicht. In letzter Hinsicht war vor allem die Erkenntnis des großen Einflusses der Zerstreuung auf die Entwicklung der spektrographischen Kanalstrahlenbilder von Bedeutung, und an anderer Stelle[2]) wurden bereits für eine Funkenlinie des Sauerstoffs zwei Kanalstrahlenbilder, *O*-Strahlen in O_2 und *O*-Strahlen in *He*, mitgeteilt, welche klar erkennen lassen, daß bei der geringen Zerstreuung in *He* Singularitäten in der Verteilungskurve der bewegten Intensität hervortreten, welche durch die viel stärkere Zerstreuung in O_2 fortgewischt werden.

Gemäß dieser Erfahrung machten wir eine Reihe von *O*-Kanalstrahl-Aufnahmen für den Fall, daß dem *He* eine mehr oder minder geringe Menge O_2 beigemischt war, daß also *O*-Strahlen in *He* oder einem Gemisch von *He* und O_2 verliefen.

Für die anfänglichen Aufnahmen wurde käuflicher Bombensauerstoff verwendet. Da indes dieser etwas Stickstoff enthielt, so wurde in den weiteren Aufnahmen der Sauerstoff aus Kaliumchlorat unter Zusatz von Braunstein in einer Röhre aus Hartglas durch Erhitzen entwickelt. Diese Röhre stand hierbei mit der Kanalstrahlenröhre in unmittelbarer Verbindung, sie war mit einer Heizspirale umwickelt und konnte darum durch Regulierung der Stromstärke bequem gerade so stark erwärmt werden, daß sie in die Kanalstrahlenröhre ebensoviel Sauerstoff abgab, als hier durch Absorption in den Elektroden verschwand. An der Kanalstrahlenröhre saß immer ein seitliches Rohr, das in eine Kältemischung, zumeist in flüssige Luft, tauchte; es diente zur Beseitigung von störenden Dämpfen aus dem Kanalstrahlenraum. Als Stromquelle diente für einen Kathodenfall von 3000—8400 Volt eine Dynamo und eine Batterie, für größere Spannungen ein Induktorium, das mit Turbinenunterbrecher betrieben wurde. Im übrigen waren die mechanischen, elektrischen und optischen Methoden dieselben, wie sie bereits in der Mitteilung über die *He*-Kanalstrahlen ausführlich beschrieben worden sind; es war lediglich das damals verwendete Zeiß-Tessar von 21 cm durch ein Tessar von 30 cm Brennweite ersetzt.

§ 2. Vergleich der ruhenden und bewegten Intensität von Bogen- und Funkenlinien bei 3200 und bei 15000 Volt Kathodenfall. — In einer früheren Mitteilung[1]) hat der eine von uns bereits für das *O*-Triplett bei λ 3947 Å, das mit den *O*-Serien von Runge und Paschen gekoppelt ist, ein Kanalstrahlenbild mitgeteilt, in welchem neben einer sehr intensiven Schwärzung der ruhenden Linie eine geringe bewegte Intensität wahrnehmbar ist. Das Kanalstrahlenbild für 3200 Volt Kathodenfall in Fig. 1 läßt das gleiche Verhältnis von ruhender und bewegter Intensität bei dem

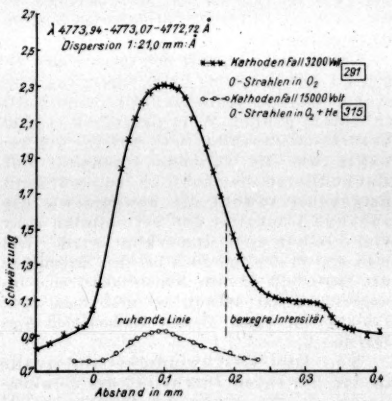


Fig. 1.

1) Gebaut aus Mitteln, welche mir von der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften, der Jagor-Stiftung und der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung zur Verfügung gestellt wurden. Stark.

2) J. Stark und H. Kirschbaum, diese Zeitschr. **14**, 433, 1913.

1) J. Stark, diese Zeitschr. **14**, 102, 1913.

Serientriplett λ 4773,94—4773,07—4772,72 Å erkennen.

Ein Vergleich der gleichnamigen Bilder für dieses Triplett und für die Funkenlinie λ 4119,5 Å in Fig. 2 läßt den großen Unter-

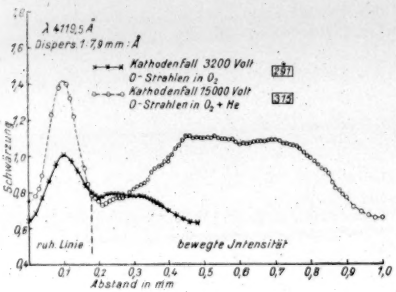


Fig. 2.

schied in dem Verhalten dieser Linien bei kleinem und großem Kathodenfall erkennen. Wie das Serientriplett λ 4773 Å verhalten sich alle anderen in unseren Spektrogrammen auftretenden Serienlinien und die mit ihnen gekoppelten Linien λ 4368 und 3947 Å. Wie λ 4773 Å als Vertreter für die Serienlinien, so ist λ 4119,5 Å als Vertreter der scharfen Funkenlinien gewählt.

Gemäß dem Vergleich der vorstehenden Figuren 1 und 2 nimmt beim Übergang von einem kleinen Kathodenfall (3200 Volt) zu einem großen Wert desselben (15000 Volt) für O-Strahlen in O_2 sowohl die bewegte wie die ruhende Intensität der Funkenlinien beträchtlich zu, während umgekehrt sowohl die bewegte wie die ruhende Intensität der Serienlinien sehr viel kleiner oder unmerkbar wird. Will man also prüfen, ob auch bei den Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen eine bewegte Intensität auftritt, so muß man diese Prüfung für einen kleinen Kathodenfall ausführen.

§ 3. Drei Geschwindigkeitsintervalle in der bewegten Intensität der Funkenlinien. — Fig. 3 gibt das Kanalstrahlenbild der scharfen Funkenlinie λ 4190,0 Å wieder, das bereits an anderer Stelle zum Zweck des Nachweises des Einflusses der Zerstreuung mitgeteilt worden ist. In Fig. 4 ist das Kanalstrahlenbild der scharfen Funkenlinie λ 4076,2 Å dargestellt. In den Bildern der zwei Funkenlinien treten übereinstimmend zwei Wendepunkte und demnach drei Geschwindigkeitsintervalle in der Kurve der

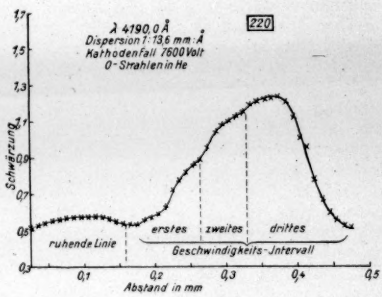


Fig. 3.

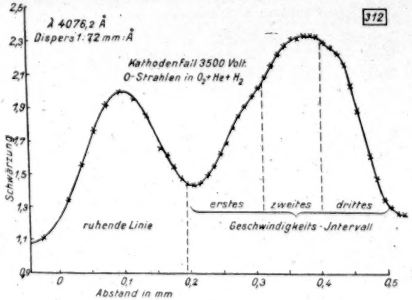


Fig. 4.

bewegten Intensität auf, und zwar für O-Strahlen in He und etwas mehr oder weniger O_2 bei 3500 bzw. 7600 Volt Kathodenfall.

§ 4. Zwei Gruppen von O-Funkenlinien. — Die bereits erwähnte Beobachtung des einen von uns über das Auftreten zweier Gruppen von Funkenlinien konnten wir durch neue Beobachtungen außer allen Zweifel setzen. Wir erzeugten das O-Funkenspektrum in der Kapillare einer Geißlerröhre, indem wir vor diese eine Funkenstrecke in Luft und neben beide eine Kapazität (Aufladung durch Influenzmaschine) schalteten; der O_2-Druck in der Geißlerröhre wurde hierbei von 0,1—100 mm variiert. Der Unterschied zwischen den zwei Arten von Funkenlinien wird um so größer, je größer die spez. elektrische Leistung in der positiven Säule gewählt wird, also vor allem groß für einen großen O_2-Druck und für eine große momentane Stromstärke (lange Luftfunkenstrecke, große Kapazität). Ein Blick auf ein unter diesen Bedingungen erhaltenes Spektrogramm läßt den Unterschied erkennen; die

Linien der einen Gruppe erscheinen stark verbreitert und unscharf, die stärksten Linien der anderen Gruppe sind wohl auch etwas verbreitert, aber weitaus nicht in dem Maße wie die anderen. Die zwei Liniengruppen seien darum durch die Bezeichnungen scharf und unscharf voneinander unterschieden; doch soll damit nur ihr Verhältnis gekennzeichnet werden, nicht ihr Aussehen an sich. Bei Verringerung der spez. elektrischen Leistung im O_2-Funken, z. B. bei geringer Länge der Luftfunkenstrecke, werden auch die „unscharfen" Funkenlinien ziemlich scharf, wenn auch viel weniger als die „scharfen" Funkenlinien.

Um eine Anschauung von der Verschiedenheit des Aussehens der Linien der zwei Gruppen zu geben, sind in Fig. 5 die Schwärzungsbilder

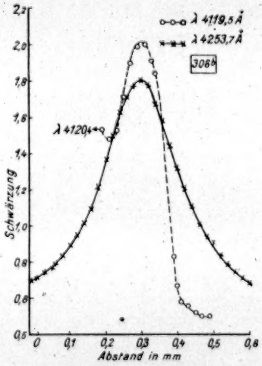


Fig. 5.

eines Vertreters der scharfen Gruppe (λ 4119,5 Å) und eines Vertreters der unscharfen Gruppe (λ 4253,8 Å) mitgeteilt.

Die Tabellen I und II geben eine Übersicht über die stärkeren scharfen und unscharfen *O*-Funkenlinien, die im Leistungsbereich unseres Spektrographen vorkommen. Auf Vollständigkeit dieser Aufzählung, ferner auf eine neue Bestimmung der Wellenlängen kam es uns hierbei nicht an, wir haben vielmehr die von O. Neovius[1]) gemessenen Wellenlängen[2]) aus dessen vorzüglicher Arbeit übernommen; zur Identifizierung sind diese vollkommen ausreichend.

1) O. Neovius, Bih. Svenska Vet. Akad. Handl. **17**, 1, Nr. 8, 1891.

2) Die Arbeit von M. Eisig (Wied. Ann. **51**, 747, 1894) über das *O*-Spektrum, die im Institut von H. Kayser angefertigt worden ist, bedeutet gegenüber derjenigen von Neovius einen Rückschritt, wie B. Hasselberg (Wied. Ann. **52**, 758, 1894) mit Recht dargelegt hat.

Tabelle I.

Scharfe Linien im oszillatorischen Funken bei 100 mm Druck.

Wellenlänge	Int.	Wellenlänge	Int.	Wellenlänge	Int.
4751,8	3 (4)	4465,3	7 (6)	4319,6	7 (9)
4741,9	2 (4)	4452,4	6 (5)	4317,1	7 (9)
4710,1	7 (7)	4448,2	7 (5)	4190,0	10 (10)
4705,6	10 (7)	4443,0	6 (5)	4185,5	10 (10)
4699,4	8 (7)	4417,2	10 (10)	4169,5	3 (8)
4696,0	3 (3)	4415,0	10 (10)	4153,6	7 (10)
4676,6	5 (7)	4396,3	5 (5)	4146,1	3 (7)
4673,5	3 (1)	4369,7	2 (3)	4143,6	2 (6)
4661,6	8 (8)	4367,0	6 (8)	4142,3	2 (6)
4651,0	10 (5)	4351,4	6 (7)	4121,6	2 (7)
4649,2	10 (8)	4349,3	7 (9)	4120,4	2 (7)
4641,9	8 (8)	4347,5	5 (3)	4119,3	10 (9)
4638,9	8 (6)	4345,4	6 (8)	4105,1	5 (10)
4596,3	10 (8)	4337,0	4 (5)	4085,2	4 (7)
4591,0	10 (9)	4332,0	3 (2)	4076,2	10 (10)
4469,4	6 (5)	4327,5	4 (5)	4072,4	9 (9)
4467,8	6 (4)	4325,8	3 (6)	4070,1	9 (9)

Tabelle II.

Unscharfe Linien im oszillatorischen Funken bei 100 mm Druck.

Wellenlänge	Int.	Wellenlänge	Int.
4851,6	2 (1)	4303,5	8 (4)
4613 [1])	3	4296 [1])	2
4609,4	3 (1)	4292,1	2 (1)
4601 [1])	3	4283,3	7 (3)
4509 [1])	3	4277 [1])	2
4491,0	3 (1)	4275,3	2 (4)
4433 [1])	4	4253,8	9 (5)
4379 [1])	3	4088,9	3 (4)
4341 [1])	3	4060,5	2 (4)

Die eingeklammerten Zahlen in den vorstehenden Tabellen bedeuten die umgerechneten Intensitätsangaben von Neovius. Dieser Autor hat das *O*-Funkenspektrum bei atmosphärischem Druck aufgenommen. Wie man sieht, stimmen die Verhältnisse der rohen Intensitätsangaben für die scharfen Funkenlinien angenähert überein. Dagegen haben wir die unscharfen Funkenlinien durchweg intensiver und darum auch in größerer Zahl als Neovius erhalten.

Beim Vergleich der zwei Tabellen fällt auf, daß in dem untersuchten Spektralbezirk die unscharfen Funkenlinien weniger intensiv und vielleicht darum auch weniger zahlreich als die scharfen Funkenlinien herausgekommen sind.

Nachdem so das Vorkommen zweier Gruppen von *O*-Funkenlinien festgestellt ist, erhebt sich von selbst die Frage, welche Unterschiede die Kanalstrahlenbilder der zwei Linienarten aufweisen. Nun erscheinen die unscharfen Funkenlinien in den Kanalstrahlen bei kleinem Kathoden-

1) Fehlt bei Neovius.

fall (3500 Volt), wie sich schon früher ergeben hatte, ziemlich schwach; sie kommen erst bei höherem Kathodenfall intensiver heraus und erfordern auch dann selbst für unseren lichtstarken Spektrographen eine ziemlich lange Expositionszeit. Für die Photometrierung kommen ebenso wie bei der scharfen Gruppe nur wenige unscharfe Funkenlinien in Betracht, da die Kanalstrahlenbilder der meisten scharfen und unscharfen Funkenlinien durch die teilweise Überlagerung der Schwärzungsfelder benachbarter Linien gestört sind. Um ein Beispiel für den Vergleich der zwei Liniengruppen zu geben, und um die bei allen scharfen und unscharfen Funkenlinien in übereinstimmender Weise wiederkehrenden Züge zu veranschaulichen, haben wir in der Fig. 6 das Kanalstrahlenbild der scharfen Linie λ 4119,5 A, in Fig. 7 dasjenige der unscharfen Linie λ 4253,8 A mitgeteilt.

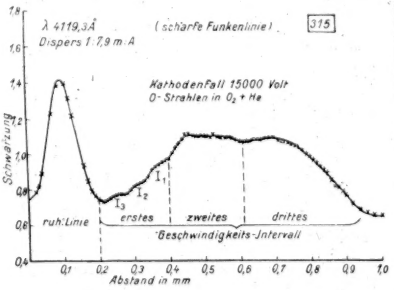


Fig. 6.

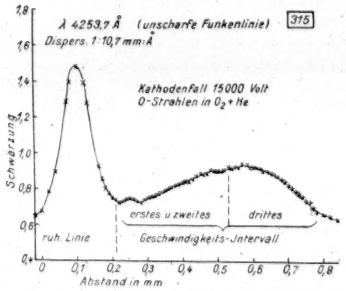


Fig. 7.

Wie sich beim Vergleich der zwei Figuren feststellen läßt, stimmen die zwei Linien als „Funkenlinien" insofern überein, als bei beiden im Verhältnis zu einer Serienlinie für einen großen Kathodenfall sowohl die ruhende wie die bewegte Intensität groß ist. Ferner zeigt bei beiden Liniengruppen die bewegte Intensität drei Geschwindigkeitsintervalle, wenn wir zunächst von sekundären Singularitäten im ersten Intervall absehen. Indes ist bei der unscharfen Linie die gesamte bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden unverkennbar kleiner als bei der scharfen Linie; ferner ist bei der unscharfen Linie die Intensität im dritten Intervall erheblich größer als im zweiten und ersten Intervall, während sie bei der scharfen Linie im zweiten Intervall etwas größer ist und auch im ersten Intervall einen beträchtlichen Wert besitzt.

Sowohl die Übereinstimmung wie der Unterschied der zwei Linienarten erklärt sich zwanglos aus der Annahme, daß die Wertigkeitszahl des Trägers der unscharfen Funkenlinien um eine Einheit größer ist als die Wertigkeitszahl des Trägers der scharfen Funkenlinien des Sauerstoffs; werden also die scharfen Linien, wie weiter unten wahrscheinlich gemacht ist, von dem positiv zweiwertigen *O*-Atomion emittiert, so ist der Träger der unscharfen Funkenlinie das positiv dreiwertige *O*-Atomion. Das Auftreten von drei Geschwindigkeitsintervallen der bewegten Intensität der zwei Liniengruppen ist die Folge davon, daß zwischen drei verschiedenen Kanalstrahlenarten, nämlich wahrscheinlich zwischen ein-, zwei- und dreiwertigen positiven *O*-Atomionstrahlen ein bewegliches Gleichgewicht sich herstellt. Die Art dieses Gleichgewichts ist für den Fall der *He*-[1]), *Al*-[2]) und *Ar*[3])-Kanalstrahlen bereits ausführlich besprochen worden. Wir können uns darum hier in dieser Hinsicht kurz fassen. Eine dreiwertige, unscharfe Funkenlinie erhält im ersten und zweiten Intervall dadurch bewegte Intensität, daß Kanalstrahlionen, welche ein- oder zweiwertig den Kathodenfall durchliefen, hinter der Kathode durch Stoßionisierung mehr oder minder lange Zeit dreiwertig werden und in diesem Zustand Licht emittieren. Eine zweiwertige, scharfe Funkenlinie erhält im ersten Intervall bewegte Intensität durch einmalige Stoßionisierung ursprünglich einwertiger Kanalstrahlionen, im dritten Intervall durch einmalige Elektronisierung ursprünglich dreiwertiger Kanalstrahlionen. Bei der dreiwertigen Linie ist die bewegte Intensität im dritten Intervall deswegen

1) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**, 499, 1913.

2) J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1913, S. 430.

3) J. Stark und H. Kirschbaum, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1913, S. 331.

größer als im zweiten und noch mehr als im ersten, verglichen mit einer zweiwertigen, weil die Chancen einer zweifachen Stoßionisierung für eine kleine Geschwindigkeit kleiner ist als die Chance einer einfachen Stoßionisierung eines einwertigen Kanalstrahls, und weil umgekehrt für die große dreiwertige Geschwindigkeit die Chance der einfachen Stoßionisierung eines zweiwertig gewordenen Ions größer ist, als dafür, daß es bei der Stoßerschütterung zweiwertig bleibt und in diesem Zustand Licht emittiert.

§ 5. Zweites O-Bogenspektrum. — Es kann kein Zweifel hinsichtlich des Funkenspektrums des Sauerstoffs bestehen. Nach den übereinstimmenden Beobachtungen zahlreicher Autoren kommt es an der positiven Säule einer Funkenentladung zustande. Es „elementares" Spektrum zu nennen, wie es einige Autoren tun, erscheint nicht zweckmäßig, da diese Bezeichnung auch nicht auf die Funkenspektren anderer Elemente angewandt wird. Dagegen ist es gemäß der vorliegenden Untersuchung sachlich begründet, zwischen einem „scharfen" und einem „unscharfen" Funkenspektrum des Sauerstoffs zu unterscheiden.

Dem Funkenspektrum des Sauerstoffs möchten wir in Analogie zu anderen chemischen Elementen ein Bogenspektrum gegenüberstellen. An der positiven Säule des Glimmstroms wird dieses Spektrum bei mäßiger Stromdichte und 1—100 mm O_2-Druck erhalten, wenn die Funkenlinien noch nicht sichtbar sind oder eben wahrnehmbar werden. Das O-Bogenspektrum besitzt eine viel kleinere Intensität als das Funkenspektrum und erfordert darum längere Expositionen. Wie zwei Funkenspektra, so sind, wie im folgenden gezeigt ist, zwei Bogenspektra zu unterscheiden.

Über das Vorkommen des einen kann ebenfalls kein Zweifel bestehen; es umfaßt die sichtbaren Bogenlinien, die nach C. Runge und F. Paschen[1]) in je zwei Nebenserien und eine Hauptserie von engen Tripletts und Dupletts sich ordnen lassen. Außer diesen Serienlinien führen Runge und Paschen im „Compound"- oder im Bogenspektrum des Sauerstoffs noch einige rote, gelbe und violette Linien, welche nicht von ihren Serien aufgenommen werden. Was die von ihnen angegebenen, dem Sauerstoff zugeschriebenen intensiven Bogenlinien λ 4233,48 (7) —4222,94 (5) —4217,25 (4) betrifft, so ist nicht ausgeschlossen, daß dies gar keine Sauerstofflinien sind. Auf allen unseren Spektrogrammen, welche die O-Serienlinien intensiv zeigen, fehlen nämlich jene Linien; in ihrem Spektralgebiet kommt auf den Kanalstrahl-Spektrogrammen lediglich die ruhende Linie λ 4226,9 Å vor. Es ist dies indes die bekannte starke Ca-Linie; sie wird durch den Stoß der Kanalstrahlen auf die Glaswand zur Emission[1]) gebracht. Im Anfang des Ultravioletts mögen noch einige Linien der O-Hauptserien[2]) von Runge und Paschen

1) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

1) J. Stark und G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 673, 1912.

2) Gelegentlich meiner früheren Untersuchung über das O-Spektrum in den Kanalstrahlen habe ich auch einige ultraviolette Linien mitgeteilt, die in einer Geißlerröhre auftraten, wenn die sichtbaren O-Serienlinien intensiv erschienen. Es lag mir durchaus fern, behaupten zu wollen, daß alle von mir angegebenen Linien zu den O-Serien gehören; keine Wendung in meiner Mitteilung deutet darauf hin; ich habe lediglich erklärt, daß mit dem Auftreten der zwei ultravioletten Linien λ 3310 und 3112 Å in der Nähe der von Runge und Paschen berechneten Hauptserienlinien die Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer Tripletthauptserie gewachsen sei. In einer den Tatsachen nicht entsprechenden Darstellung schreibt mir Herr Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie die Behauptung zu, daß ich nicht bloß die zwei obigen, sondern sämtliche von mir beobachteten ultravioletten O-Linien definitiv zu dem O-Compoundspektrum rechne. In einer Polemik gegen den Inhalt der von mir gar nicht aufgestellten Behauptung kommt dann Herr Kayser zu dem Schluß, daß meine Beobachtungen nicht erwähnenswert seien. Dagegen nimmt er die von J. Schniederjost (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2**, 266, 1904) angegebenen, zum O-Bogenspektrum gerechneten Linien in das von ihm zusammengestellte O-Compoundspektrum ohne Kritik auf. In Wirklichkeit aber sind diese fast alle keine O-Linien. Ich habe diese angeblichen O-Linien nicht beobachtet, obwohl ich ebenfalls unter den für das Herauskommen des Bogenspektrums günstigen Bedingungen arbeitete. Da mir dies auffiel, so unterwarf ich die Angaben Schniederjosts an der Hand von CO- und O-Spektrogrammen einer Prüfung. Da ergab sich denn nun, daß von den 25 von Schniederjost und Kayser zum O-Compoundspektrum gerechneten Linien 21 Kanten von Banden sind. Ich habe dies für alle zwischen λ 2858 und 2112 Å liegenden „Linien" nachweisen können. Die intensiveren dieser Bandenkanten („erste negative Gruppe") sind bereits von H. Deslandres (C. R. **137**, 457, 1903) beobachtet worden. Aus der Übereinstimmung hinsichtlich Wellenlänge und Intensität wird sich auch der Fernerstehende auf Grund nachstehender Tabelle leicht von diesem Sachverhalt überzeugen.

Angebliche O-Linien nach Schniederjost		C-Bandenkanten nach Deslandres		
2786,17	1	2786,51	1	IV
2753.47	1	2753,65	1	III
2723.57	1	2723,06	3	II
2638.89	1	2639,63	4	IV
2607,51	2	2607,95	4	III
2577,93	2	2578,39	6	II
2550,64	1	2551,20	5	I
2504,67	2	2505.39	3	IV
2474.45	2	2475,10	4	III
2446,05	3	2446,69	8	II
2419,64	3	2420,29	8	I
2352,61	2	2353,23	4	III
2325.34	3	2325,93	7	II
2299,93	3	2300,36	7	I
2189,99	2	2190,51	4	I

Stark.

vorkommen. Jedenfalls aber liegen die meisten Serienlinien im Sichtbaren, und, wenn überhaupt, so kommen in diesem Spektralgebiet nur wenige *O*-Bogenlinien vor, die nicht zu den Serien von Runge und Paschen gehören. Das hier gelegene *O*-Bogenspektrum möge das Serienspektrum oder das „erste" Bogenspektrum genannt werden.

Außer ihm besitzt Sauerstoff im Ultraviolett noch ein zweites Bogenspektrum, das „zweite" Bogenspektrum. Die bisher darüber vorliegenden Beobachtungen rechtfertigen freilich die Annahme eines zweiten *O*-Bogenspektrums nicht. Zwar haben Runge und Paschen im Ultraviolett unter den Bedingungen für das erste Bogenspektrum die Linie λ 2883,95 Å beobachtet und dem Sauerstoff zugeschrieben. Diese Linie gibt auch Schniederjost[1]) in seiner Tabelle des *O*-Bogenspektrums an, außerdem noch die Linien λ 2897,42 (2) — 2895,37 (3) — 2881,85 (2). Indes hat dieser Autor zweifellos viel Kohlenstoff in seiner O_2-Füllung gehabt und H. Deslandres (C. R. **137**, 457, 1903) führt die Linien λ 2897,11 (10) und 2883,86 (10) in seinem Verzeichnis von *C*-Bandenkanten; auf den *O*-Spektrogrammen kleiner Dispersion, welche der eine von uns früher aufnahm, machen sie zusammen mit den zwei anderen von Schniederjost angegebenen Linien in der Tat den Eindruck von Bandenkanten. Über jene vier Linien haben wir nun, um Klarheit über ihre Zugehörigkeit zu schaffen, eine ausgedehnte Untersuchung angestellt. Diese kostete uns mehr Zeit und Mühe, als der übrige Teil der vorliegenden Arbeit; sie war indes notwendig, da die Existenz eines zweiten *O*-Bogenspektrums von prinzipieller Bedeutung ist. Es sei hier gleich ihr Resultat mitgeteilt: Das Duplett λ 2897,4 — 2895,4 Å und das Duplett λ 2883,9 — 2881,8 Å gehört einem neuen Bogenspektrum des Sauerstoffs an.

Am wichtigsten war zunächst die Entscheidung darüber, ob die obigen Linien *O*- oder *C*-Linien sind. Diese Entscheidung wird dadurch außerordentlich erschwert, daß eine Sauerstoffröhre bei Strombetrieb sehr leicht durch Kohlenstoff verunreinigt wird. Ist eine Kittstelle in der Nähe des durchströmten Gasraums vorhanden, so bildet sich infolge der chemischen Reaktion des einatomigen Sauerstoffs[2]) und Ozons auf den Kitt *CO* und CO_2 in erheblicher Menge. Eine Geißlerröhre aus Glas mit aufgekittetem Quarzfenster konnte also für jene Entscheidung nicht in Frage kommen. Wir ließen darum eine Geißlerröhre herstellen, deren Kapillare aus Uviolglas bestand. Diese Röhre wurde unter Vermeidung von Kitt an die Leitung der zu verwendenden Gaedepumpe angeblasen; an sie wiederum wurde eine 40 cm lange mit $KClO_3$ gefüllte Röhre angeblasen; aus dieser konnte durch Erhitzung mittels einer um sie gelegten Heizspirale langsam Sauerstoff in die Geißlerröhre entwickelt werden. Zwischen beiden Röhren war ein U-Rohr eingeschaltet, das in flüssige Luft tauchte; ebenso tauchte ein Rohr zwischen Geißlerröhre und Pumpe in flüssige Luft. Die Geißlerröhre wurde zunächst stundenlang unter Strom gehalten und gleichzeitig durch O_2-Entwicklung und Abpumpen mit O_2 gespült. Wenn im Spektrum der Kapillare die *H*-Linien verschwunden waren, wurde mit den photographischen Aufnahmen begonnen. Diese wurden gleichzeitig für das Ultraviolett mit dem Hilger-Quarzspektrographen und für das Sichtbare mit dem lichtstarken Glasspektrographen gemacht; außerdem wurde die Reinheit des Spektrums hierbei andauernd mit einem lichtstarken Spektroskop kontrolliert. Als Stromquelle diente ein Dynamo von 4300 Volt oder ein Induktorium mit oder ohne eine parallel geschaltete Kapazität von fünf großen Flaschen. Der Dunkelraum des Glimmstroms war zumeist 5 mm lang. Die O_2-Entwicklung war so eingestellt, daß sie soviel O_2 in die Röhre nachlieferte, als durch die Reaktion auf die *Al*-Elektroden verschwand. Erst wurde eine zweistündige, dann wurden zwei vierstündige Aufnahmen mit dem Induktorium, dazwischen zwei vierstündige Aufnahmen mit der Dynamo gemacht. Vor jeder Aufnahme wurde die Röhre unter Strombelastung leergepumpt und längere Zeit mit frischem O_2 gespült. Alle diese Aufnahmen lieferten die zwei ultravioletten Dupletts, indes erschien in dem Spektrogramm des Sichtbaren schwach die *C*-Linie λ 4267 Å. Darauf wurde je eine vierstündige Aufnahme mit dem Induktorium und der Dynamo gemacht, während andauernd Gas aus der Röhre fortgepumpt und in gleichem Maß O_2 frisch in sie entwickelt wurde. Nunmehr war die *C*-Linie λ 4267 Å sowohl im Funken- wie im Bogenspektrum völlig verschwunden, dagegen zeigten die untersuchten zwei ultravioletten Dupletts die gleiche Intensität wie früher unter den gleichen Bedingungen (Induktorium, Dynamo). Wären sie durch die Spur *C*-Verunreinigung in den ersten Aufnahmen verursacht worden, so hätte ihre Intensität mit derjenigen von *C*-λ 4267 Å in den zweiten Aufnahmen beträchtlich abnehmen müssen. Es ist demnach als festgestellt zu erachten, daß die zwei Dupletts nicht dem Kohlenstoff, sondern dem Sauerstoff angehören. Ein weiterer, wenn

1) J. Schniederjost, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2**, 266, 1904.
2) J. Stark, diese Zeitschr. **14**, 497, 1913.

auch nicht gleich bindender Beweis hierfür ist folgende Beobachtung. Auf allen ultravioletten Spektrogrammen, welche der eine von uns (Wendt) für andere Zwecke an Kanalstrahlen in CO, CO_2, $SiCl_4+O_2$ aufnahm, erscheinen die Dupletts intensiv; dagegen fehlen sie auf einer BCl_3-Aufnahme, obwohl auf dieser die C-Linie λ 2478 Å intensiv ist.

Die Zugehörigkeit der Dupletts zu O erschien uns deswegen lange zweifelhaft, weil sie auf früheren Spektrogrammen der positiven Säule in CO unter Bogenbedingungen sehr viel intensiver als auf den späteren O_2-Aufnahmen erschienen waren. Nachdem wir indes erkannt hatten, daß ihre Träger wahrscheinlich einzelne positiv einwertige O-Atome sind, und nachdem ihre Zugehörigkeit zu O außer Zweifel gesetzt war, durften wir in jenem Verhalten sogar eine Bestätigung unserer Auffassung vermuten. Wir wiederholten darum die CO-Beobachtungen an der Uviolglasröhre. Ein Spektrogramm von reinem CO lieferte die Dupletts bereits intensiver als reiner O_2, als wir indes zur CO-Füllung eine ungefähr gleich große O_2-Menge fügten, da erschienen die O-Dupletts noch viel intensiver. Wir vermuten, daß der Grund in dem stärkeren Herauskommen der O-Dupletts in CO und CO_2 darin liegt, daß die O-Phase relativ zur O_2-Phase in dem Gleichgewicht CO_2, CO, C, O, O_2, O_3 in einer CO_2-Füllung einen größeren Anteil hat, als in dem Gleichgewicht O_2, O, O_3 in einer O_2-Füllung, Gleichgewichte, welche sich zweifellos in der positiven Säule des Glimmstroms herstellen. An anderer Stelle gedenken wir auf diese interessante Erscheinung im Zusammenhang mit den von uns gemachten Beobachtungen über Bandenspektra des Sauerstoffs zurückzukommen.

Es galt noch zu prüfen, ob die zwei untersuchten Dupletts nicht vielleicht irgendwelchen Banden zuzurechnen sind. Dies ist nicht der Fall. Ihre Intensität variiert nämlich in der positiven Säule und in den Kanalstrahlen mit den Versuchsbedingungen unabhängig von der Intensität irgendwelcher Banden. Und ihr Kanalstrahlenverhalten stimmt überein mit demjenigen der Linien positiv einwertiger Atomionen. Ihre ruhende Intensität ist nämlich im allgemeinen beträchtlich größer als ihre bewegte Intensität. Durch Steigerung des Kathodenfalls über 7000 Volt nimmt weder die eine noch die andere zu, vielmehr wird sie kleiner relativ zu derjenigen der Funkenlinien. Ihre bewegte Intensität ist relativ zu ihrer ruhenden zwar ebenfalls klein und erscheint ebenfalls nur für kleinere Geschwindigkeiten wie bei den ersten Bogenlinien, indes ist ihr Unterschied von den Funkenlinien in den zwei Punkten doch nicht so groß, wie derjenige der ersten Bogenlinien.

Wie in den Kanalstrahlen, so zeigen die ultravioletten O-Dupletts auch in der positiven Säule das Verhalten von Bogenlinien. Bei etwa 20 Milliampere erscheinen sie in einer Kapillare von 1—2 mm Durchmesser in reinem O_2 nur schwach, bei Vergrößerung der Stromstärke durch Anwendung eines stromstarken Induktoriums werden sie stärker, kommen indes im Spektrum des oszillatorischen Funkens neben den Funkenlinien nicht mehr heraus. In einer CO- oder CO_2-Füllung erscheinen sie bei 2—20 Milliampere bereits ziemlich intensiv, sind aber im oszillatorischen Funken durch eine solche Füllung nicht oder nur eben sichtbar neben den Funkenlinien.

Daß die O-Dupletts nicht zu den Serien von Runge und Paschen gehören, folgt erstens aus ihrem abweichenden Kanalstrahlenverhalten, zweitens daraus, daß ihre Wellenlängen und das Verhältnis ihrer Intensität zu derjenigen der ersten Bogenlinien nicht in einem Zusammenhange mit deren Serienformeln stehen, wie ihn die Zugehörigkeit erwarten ließe.

§ 6. Zuordnung der Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs (Verfasser J. Stark). — Die Zuordnung der Linienspektra des Argons und Quecksilbers zu Trägern von verschiedener Wertigkeit, nämlich zu ein-, zwei-, drei- bzw. vierwertigen positiven Atomionen macht keine große Schwierigkeit. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Gasmoleküle dieser Elemente einatomig sind. Dagegen läßt sich die Zuordnung der Linienspektra des Sauerstoffs auf Grund des bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht mit der gleichen Sicherheit durchführen.

In meiner früheren Abhandlung über Sauerstoff habe ich die Träger der O-Serienlinien in positiv einwertigen O-Atomionen, die Träger der Funkenlinien in positiv zwei- oder dreiwertigen Atomionen vermutet. Nachdem ich indes mit Hilfe meines neuen Spektrographen zahlreiche neue Resultate über Kanalstrahlenspektra gewonnen habe, erscheint es mir notwendig, meine frühere Auffassung vom O-Spektrum zu modifizieren und zu erweitern.

Gemäß der vorstehenden Untersuchung haben wir für vier verschiedene Linienspektra des Sauerstoffs die Träger zu ermitteln. Aus dem Auftreten von drei Geschwindigkeitsintervallen in den Figuren 3 und 4 können wir zunächst folgern, daß Sauerstoffteilchen von drei verschiedenen Werten der spez. Ladung $\left(\frac{e}{m}\right)$ vor der Kathode des Glimmstroms unter unseren Versuchsbedin-

gungen beschleunigt wurden. Es ist mit zwei Möglichkeiten in dieser Hinsicht zu rechnen, erstens mit dem positiv zweiwertigen und dem positiv einwertigen Sauerstoffatomion und dem positiv einwertigen zweiatomigen Sauerstoffmolekül, zweitens mit dem positiv drei-, zwei- und einwertigen Sauerstoffatomion. Ich möchte den Leser mit der ausführlichen Diskussion und relativen Abwägung dieser zwei Möglichkeiten nicht ermüden, sondern beschränke mich auf diejenige Möglichkeit, welche mir als wahrscheinlich zutreffend erscheint. Ich möchte aber die nachstehenden Ausführungen ausdrücklich als Vermutung bezeichnen und mir ihre Revision vorbehalten.

Das unscharfe *O*-Funkenspektrum hat vermutlich das positiv dreiwertige *O*-Atomion als Träger, das scharfe Funkenspektrum das positiv zweiwertige *O*-Atomion, das zweite Bogenspektrum das positiv einwertige *O*-Atomion. Durch das Vorkommen dieser drei verschiedenen Sauerstoffatomionen wird das Auftreten dreier Geschwindigkeitsintervalle in den Figuren 3 und 4 bedingt. Die Vermutung, daß das zweite *O*-Bogenspektrum vom positiv einwertigen *O*-Atom emittiert wird, wird auch unterstützt durch das Verhalten des *O*-Dupletts λ 2883,9 — 2881,8 Å in den Kanalstrahlen; wenn nämlich unsere mit dem Hilger-Spektrographen erhaltenen Spektrogramme auch keine genauen Messungen an diesen Linien gestatten, so zeigen sie doch wenigstens so viel, daß diese hinsichtlich des Verhältnisses von ruhender und bewegter Intensität den einwertigen Linien anderer Elemente (*Al*, *Ar*) analog sind.

Es bleibt die Zuordnung des ersten *O*-Bogenspektrums übrig. Hierbei ist ein Problem von prinzipieller Bedeutung aufzuwerfen, und ich nehme Veranlassung, eine Idee, welche ich schon seit längerer Zeit erwogen habe, zum ersten Male zu äußern.

Auf Grund der bis jetzt gewonnenen Erfahrungen über die Kanalstrahlenspektra chemischer Elemente kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die Abtrennung eines Valenzelektrons, eines zweiten oder eines dritten das zurückbleibende Atomion befähigt, in anderen Frequenzen als das neutrale Atom oder das einwertige oder das zweiwertige Atomion Elektronenschwingungen auszuführen; mit dem Ladungszustand des Atoms, welchen die Anwesenheit oder Abwesenheit von Valenzelektronen an der Atomoberfläche bedingt, ist somit ein charakteristisches System von Linienfrequenzen im zugeordneten positiven Atomrest verknüpft. Wenn dem so ist, dann dürfen wir erwarten, daß ein positives Atom, wenn es an ein anderes Atom durch ein Valenzelektron oder mehrere gebunden ist, also mit ihm zusammen ein positiv einwertiges zweiatomiges Molekül bildet, ein anderes System von Linienfrequenzen besitzt, als wenn es ein unverbundenes, positiv einwertiges Atomion ist. Nun hat J. J. Thomson[1]) für mehrere Elemente mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse nachgewiesen, daß sie in den Kanalstrahlen neben positiv einwertigen Atomionen auch positiv einwertige zweiatomige Molekülionen[2]) zu bilden vermögen. So hat er bei Sauerstoff positiv ein- und zweiwertige *O*-Atomionen, positiv einwertige O_2- und O_3-Molekülionen aufgefunden. Durch die Kombination dieser Tatsache mit der vorausgehenden Überlegung wird die Vermutung nahegelegt, daß der Träger des ersten *O*-Bogenspektrums das positiv einwertige O_2-Molekül ist.

Diese Auffassung gibt eine zwanglose Deutung des Verhaltens der ersten *O*-Bogen- oder Serienlinien in den Kanalstrahlen. Das Vorkommen von positiv einwertigen O_2-Molekülionen neben ein-, zwei- und dreiwertigen *O*-Atomionen vor der Kathode bedingt zwar prinzipiell das Auftreten eines weiteren Geschwindigkeitsintervalls. Dies mag indes nur bei großem Kathodenfall und geringer Zerstreuung der Kanalstrahlen in der Verteilungskurve der zwei- und dreiwertigen *O*-Linien beobachtbar werden, und zwar dadurch, daß O_2-Strahlen hinter der Kathode durch Stoß in einwertige *O*-Strahlen und diese weiter durch Stoßionisierung in zwei- und dreiwertige Strahlen übergeführt werden. Es erscheint unter diesem Gesichtspunkt möglich, daß die drei sekundären Geschwindigkeitsintervalle (I_1, I_2, I_3) im ersten Intervall der Fig. 6 dem positiv einwertigen *O*-Atom (I_1), O_2- (I_2) und O_3-Molekül (I_3) zuzuordnen sind. Bei kleinem Kathodenfall und starker Zerstreuung kann indes das Geschwindigkeitsintervall (I_2) der O_2-Ionen bei den zwei- und dreiwertigen Linien nicht merkbar werden; infolge der starken Dämpfung und Zerstreuung, wegen ihrer kleineren Geschwindigkeit und ihrer größeren Masse verschwinden nämlich dann die O_2-Strahlen rasch neben den *O*-Strahlen, ohne sich in merklicher Zahl in zwei- und dreiwertige Strahlen durch Dissoziation und Ionisierung verwandeln zu können.

Die Linien der positiven O_2-Strahlen selbst können in dem zweiten und dritten Geschwindigkeitsintervall keine bewegte Intensität gewinnen.

1) J. J. Thomson, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 197, 226, 1911.

2) Warum unter den Versuchsbedingungen Thomsons keine positiv dreiwertigen *O*-Atomionen bemerkbar geworden sind, gedenke ich in einem Vergleich der Resultate der elektromagnetischen und spektralen Analyse der Kanalstrahlen darzulegen.

Es vermögen sich nämlich die positiven O-Strahlen nur in äußerst geringem Betrage durch Vereinigung mit einem O-Atom in O_2-Strahlen umzubilden. Denn die Chance für die Reaktion: positiver O-Strahl + ruhendes O-Atom → positiver O_2-Strahl ist äußerst gering im Verhältnis zur Elektronisierung eines positiven Atomstrahls; bei dieser Reaktion müßte übrigens eine Reduktion der Geschwindigkeitsintervalle im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ eintreten, während bei der Elektronisierung eines positiven Atomstrahls die Reduktion der Geschwindigkeit dank der relativ kleinen Masse des Elektrons sehr gering ist. Und auch wenn wirklich O_2-Strahlen in merklichem Betrage aus O-Strahlen sich bilden würden, wäre die Chance dafür gering, daß die so gebildeten schnellen O_2-Strahlen in den ihnen eigentümlichen Bogenlinien bewegte Intensität emittieren. Bei großer Geschwindigkeit wird nämlich die Stoßerschütterung so intensiv sein, daß Dissoziation des O_2-Strahls eintritt.

Aus diesem letzten Grunde wird nicht einmal in dem Geschwindigkeitsintervall I_2 die bewegte Intensität der O_2-Strahlen groß und selbst hier nur für kleine Geschwindigkeiten bei einem kleinen Kathodenfall merkbar werden können.

Die ruhende Intensität der Linien des positiven O_2-Ions kann durch den Stoß der schnellen Kanalstrahlen nur in sehr geringer Intensität zur Emission gebracht werden, da die Chance dafür klein ist, daß ein schneller Kanalstrahl aus einem O_2-Molekül ein Valenzelektron unter gleichzeitiger Erregung von Lichtemission an dem Restmolekül herausschlägt, ohne gleichzeitig das O_2-Molekül in einzelne Atome zu dissoziieren. Dagegen mögen dies wohl langsame Kanalstrahlen tun. Wie diese, so werden auch die langsamen Kathodenstrahlen der positiven Säule bei nicht zu großer spez. Leistung (hoher Temperatur) die O_2-Moleküle durch ihren Stoß unter gleichzeitiger Ionisierung zu Lichtemission in Linienfrequenzen anzuregen vermögen.

Es ist auffallend, daß die hier gezogenen Folgerungen über die Emission von Linien durch positive O_2-Molekülionen in den Kanalstrahlen und in der positiven Säule in allen Punkten mit dem Verhalten der ersten Bogen(Serien)linien des Sauerstoffs übereinstimmen.

Aachen, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 15. Juni 1913.

(Eingegangen 19. Juni/15. Juli 1913.)

Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar.

Von J. Stark.

1. Herr Wilsar hat es als ein Resultat seiner Dissertation[1]) bezeichnet und hervorgehoben und noch einmal in seiner Antwort[2]) auf die von mir gegebene Richtigstellung[3]) betont, daß er im Gegensatz zu mir bei den Serienlinien des Sauerstoffs keine bewegte Intensität (Dopplereffekt) in den Kanalstrahlen nachweisen konnte. In seiner Antwort teilt er sogar zur Unterstreichung dieses Resultats mehrere Schwärzungsdiagramme mit.

Da er weder in seiner Dissertation noch in der erwähnten „Antwort" die Gründe für den von ihm behaupteten Gegensatz angibt, so ist es vielleicht erlaubt, daß ich dies im Anschluß an die vorausgehende Mitteilung tue, da es wünschenswert erscheint, das prinzipiell wichtige Verhalten der O-Serienlinien in den Kanalstrahlen außer jeden Zweifel zu stellen.

Bei den zwischen λ 4800 und 4300 Å liegenden Serienlinien war vielleicht die Lichtstärke des Spektrographen des Herrn Wilsar für den angestrebten Zweck ausreichend, nicht aber seine Dispersion. Die bewegte Intensität der Serienlinien des Sauerstoffs erscheint nämlich nur für kleine Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen im Vergleich zu den Funkenlinien. Um darum die bewegten Streifen noch deutlich neben den ruhenden zu erhalten, ist eine Dispersion größer als 1:30 mm:Å notwendig. Herr Wilsar hätte es sich darum ersparen können, Schwärzungsdiagramme für die Linien λ 4773,9 und 4577,8 Å mitzuteilen, um das Fehlen einer bewegten Intensität zu zeigen. Daß dies bei seinen Aufnahmen der Fall war, habe ich nicht bezweifelt.

Bei dem Serientriplett λ 3947 Å wäre die Dispersion des Spektrographen des Herrn Wilsar zwar an sich ausreichend gewesen. Indes liegt dicht hinter dieser Linie die Funkenlinie λ 3945,2 Å. Um darum die bewegte Intensität von λ 3947 Å deutlich ausgebildet neben diesen zwei Linien zu erhalten, ist eine größere Dispersion in diesem Gebiet notwendig, als sie Herrn Wilsars Apparat (1:18 mm:Å) besaß, nämlich eine Dispersion von wenigstens 1:12 mm:Å, wie sie der von mir verwendete Spektrograph hatte.

Zu dem Mangel an Dispersion trat bei dem Apparat des Herrn Wilsar noch Mangel der Lichtstärke im Gebiet von λ 3947 Å. Dies habe ich bereits dadurch gezeigt, daß ich Angaben

1) H. Wilsar, Diss. Würzburg 1912; Ann. d. Phys. **39**, 1251, 1912.
2) H. Wilsar, diese Zeitschr. **14**, 308, 1913.
3) J. Stark, diese Zeitschr. **14**, 102, 1913.

von mir und Herrn Wilsar in einer Tabelle zusammenstellte, aus der hervorgeht, daß ich an Funkenlinien zwischen λ 3985 und 3944 Å noch eine bewegte Intensität erhielt, für welche sie Herr Wilsar auf seinen lichtstärksten Spektrogrammen von längster Expositionszeit noch nicht wahrnehmen konnte.

Wenn Herr Wilsar behauptet, ich hätte infolge eines Mißverständnisses angenommen, daß er die Serienlinien nach denselben Platten ausgemessen habe, nach denen seine Tabelle der Funkenlinien zusammengestellt sei, so befindet er sich in einem Irrtum; ich habe diese Annahme nirgends in meiner Richtigstellung gemacht. Der obige Vergleich entbehrt darum nur in der Meinung des Herrn Wilsar, nicht in Wirklichkeit „jeglicher Basis".

2. Auch wenn Herr Wilsar über einen für die vorliegende Aufgabe ausreichenden Spektrographen verfügt hätte, hätte er über die bewegte Intensität der O-Serienlinien kein positives Resultat erhalten, da er nicht die hierfür günstigen Versuchsbedingungen wählte. Er hat nämlich die Serienlinien speziell für einen maximalen Kathodenfall von 13000 Volt (3—4 mm Funkenstrecke) untersucht. Bei meinen Aufnahmen dagegen lag der maximale Kathodenfall zwischen 2600 und 11000 Volt. Überdies arbeitete Herr Wilsar mit einem Induktorium, das mit Turbinenunterbrecher betrieben wurde, ich mit einem Induktorium, das mit sinusförmigem Wechselstrom beschickt wurde. Im Falle des Herrn Wilsar stieg demnach der Kathodenfall bei jeder Unterbrechung des Primärstroms in relativ sehr kurzer Zeit auf sein Maximum, um einige Zeit in diesem stehen zu bleiben und dann wieder rasch auf Null zu sinken. In meinem Falle dagegen durchlief der Kathodenfall langsam alle Zwischenwerte zwischen einem Minimum und seinem Maximum.

Nun ist durch die vorausgehende Untersuchung nachgewiesen, daß die bewegte sowohl wie die ruhende Intensität der Serienlinien des Sauerstoffs in viel größerem Maße durch die kleinen als durch die großen Geschwindigkeiten zur Emission gebracht wird. Darum waren wohl meine Versuchsbedingungen für den Nachweis der bewegten Intensität günstig, dagegen diejenigen des Herrn Wilsar durchaus ungünstig gewählt. Während bei kleinem Kathodenfall in reinem Sauerstoff die Intensität der Serienlinien im Blau ebenso groß ist wie diejenige der Funkenlinien, findet Herr Wilsar ganz in Übereinstimmung mit dem hier gegebenen Hinweis, daß „die Schwärzung der so erhaltenen Serienlinien bei zwölfstündiger Exposition ebenso stark, wie die der Funkenlinien bei einstündiger Exposition war". Wenn er, wie es seine Absicht war, eine bewegte Intensität bei den Serienlinien nachweisen wollte, so hätte er nicht mit einem Kathodenfall von 13000 Volt, sondern mit einem Kathodenfall von weniger als 4000 Volt dies versuchen sollen, vorausgesetzt, daß er die Leistungsfähigkeit seines Apparats für die vorliegende Aufgabe für ausreichend hielt.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, 15. Juni 1913.

(Eingegangen 24. Juni 1913.)

Die Woodsche Methode zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten in Spektren.

Von
A. Afanassieff und D. Roschdestwensky.

(Mit Tafel XXIX.)

Vor 6 Jahren hat Wood[1]) auf eine Methode zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten spektraler Linien hingewiesen, die, soweit uns bekannt, nicht weiter entwickelt wurde. Bei der Beobachtung der anomalen Dispersion im Br-Dampf[2]) in der Nähe einzelner Absorptionslinien nach der Hakenmethode[3]) stieß einer von uns auf eine der Woodschen vollkommen gleichartige, wenn auch auf einer anderen Erscheinung beruhende Methode. Wood betrachtet ein Spektrogramm (Fe, Ti), in dem in einzelnen Speziallinien Interferenzpunkte verschiedener Ordnung auftraten, da die Lichtstrahlen eine halbversilberte Fabry-Perot-Platte durchsetzten und die Interferenzringe auf den Spalt des Spektrographen projiziert wurden. Zwischen den Interferenzpunkten nahe liegender Spektrallinien ließ sich ein Zusammenhang feststellen, sie konnten nämlich durch Bogen verbunden werden. Durch ähnliche, anscheinend schärfer ausgeprägte Bogen ließen sich auch die in der Nähe einzelner Absorptionslinien des beobachteten Br-Absorptionsspektrums befindlichen Haken verbinden. Das so erhaltene Bild war nicht sehr scharf und ist zur Wiedergabe wenig geeignet. Die Erscheinung wurde bisher nicht weiter verfolgt.

Gelegentlich einer Untersuchung der anomalen Dispersion des J-Dampfes im hiesigen Institut benutzten wir zur Beobachtung des J-Absorptionsspektrums folgende einfache Anordnung:

Auf den vertikalen Spalt eines Echelons (30 Platten, Stufenhöhe 1 cm, Stufenbreite 1 mm) fiel weißes Licht einer Bogenlampe. Das Beu-

1) R. W. Wood, diese Zeitschr. **8**, 607, 1907. (Vgl. auch diese Zeitschr. **14**, 681, 1913. D. R.)

2) D. Roschdestwensky, Anomale Dispersion im *Na*-Dampf, S. 47, St. Petersburg 1912 (russisch). Kurzer Hinweis.

3) D. Roschdestwensky, ebenda; Ann. d. Phys. **39**, 367, 1912.

gungsbild wurde auf einen möglichst schmalen vertikalen Spalt eines Autokollimationsgitterspektrographen (ebene Fläche 5×8 cm², 14438 Striche pro Zoll) entworfen. Dabei erhält man im Spektrum, wie leicht ersichtlich, feine vertikale helle Linien, deren gegenseitiger Abstand von der Echelonkonstante bedingt ist und beim Übergang zu langen Wellen allmählich anwächst. Wenn nun das Echelon mit seinem Spalt horizontal gelegt wird, so erblickt man ebensolche Linien, die aber etwas geneigt verlaufen. Durch Erweiterung des (symmetrischen) Spalts des Gitterspektrographen läßt sich jede der geneigten Linien in horizontaler Richtung zu Streifen ausziehen, die voneinander durch feine dunkle Linien getrennt sind. Der gegenseitige Abstand der letzteren ist fast gleich demjenigen der hellen Linien vor der Spaltverbreiterung (genau gleich in demselben Spektralgebiet bei vollkommen symmetrischem Spalt). Jeder der schwach geneigten verbreiterten Streifen stellt ein Stück Spektrum in der Echelondispersion dar. Das Auflösungsvermögen des Echelons war 10mal so groß wie dasjenige des Gitters. Auf jedem Streifen (Länge 0,8 mm, Breite 0,1 mm für mittlere Wellenlänge) entfallen 0,5 Å, da 1 Å bei unserem Spektrographen 0,2 mm entspricht. Diese von schwach geneigten, dunklen Linien getrennten hellen Streifen lassen sich gut auf der beigelegten[1]) 12mal vergrößerten kontrastreichen Aufnahme des J-Absorptionsspektrums sehen. Ein gut evakuiertes, 40 cm langes Rohr mit einigen Jodkristallen (nicht erhitzt) befand sich zwischen Lichtbogen und Echelonspalt. Es ist mithin die ganze Anordnung nichts anderes als die jetzt häufig angewendete Kreuzung zweier optischer Vorrichtungen, zwecks Ausnutzung beider Dimensionen der photographischen Platte. Es fehlt uns leider noch eine dritte Dimension, um auf diese Art die Dispersion in dem J-Dampf nach Puccianti zu untersuchen. Freilich bleibt in horizontaler Richtung die Breite der Streifen (im Mittel 0,1 mm) unausgenutzt, und wir halten es nicht für unmöglich, diese Breite wenigstens mit der Hakenmethode auszunutzen, Versuche haben wir aber noch nicht vorgenommen. Das Absorptionsspektrum muß in den Streifen kurze horizontale Linien aufweisen.

Beim Einbringen des Absorptionsrohrs mit J-Dampf zeigt sich nicht nur eine Unmenge von Absorptionslinien, sondern auch eine große Anzahl gut ausgebildeter, bisweilen sehr feiner Bogen. Das Auftreten dieser Bogen, welches eine Verwirklichung der Woodschen Methode darstellt, läßt sich leicht verstehen. Das J-Absorptionsspektrum besteht aus einer Reihe gesetzmäßig verteilter Linien. Nehmen wir an, die Wellenlängendifferenz α zweier benachbarter Absorptionslinien sei überall gleich derjenigen β zweier benachbarter breiter Streifen, so würde das J-Spektrum bei dieser Anordnung als eine lange, unterbrochene feine horizontale, über das ganze Spektrum sich hinziehende Linie erscheinen. In der Tat wächst α stetig mit der Wellenlänge, und dabei rascher als β; anfangs haben wir $\alpha < \beta$, dann wird $\alpha = \beta$ und schließlich $\alpha > \beta$. Bei $\alpha = \beta$ liegt der höchste Punkt des Bogens; seine Tangente ist in diesem Punkt horizontal. Links (kürzere Wellenlängen) bzw. rechts vom höchsten Punkt, muß offenbar der aufsteigende bzw. abfallende Ast des Bogens verlaufen. Würde α mit wachsender Wellenlänge fallen oder nur langsamer als β ansteigen, so müßte die konvexe Seite des Bogens nach unten weisen; so ein Bogen ist aber im ganzen Spektrum nicht zu finden. Das Echelon verursacht eine langsame, die J-Linien eine rascher ansteigende Periodizität; da, wo sie zusammenfallen, ergibt sich der horizontale Teil des Bogens. An Stellen, wo die eine Periode das Zweifache oder die Hälfte der anderen ist, müssen sich auch Bogen (weniger deutliche Nebenbogen) von zweifach kleinerer bzw. größerer Krümmung bilden. Bei den ersten (langen) wird je ein Streifen ausgelassen, die zweiten (kurzen) sind doppelt. Da jede Bande ihren eigenen Hauptbogen gibt, so wird die große Zahl derselben verständlich. Scheinbar befindet sich nirgends ein Bogen im Kopfe einer Bande, obwohl man dies vom blauen Teil des Spektrums, wo die Echelonperiode am kleinsten ist, letzteres nicht mit Sicherheit behaupten kann. Es ist auch das Beobachten im blauen Teil schwer, weil die Lichtstärke wegen der Absorption gering, die Linienzahl aber sehr groß ist; viele Linien fallen hier aufeinander und geben Anlaß zur Bildung sehr starker Bogen. So einen Bogen, welcher durch Zusammenfallen zweier nebeneinander durchlaufender entstanden ist, erblickt man ganz rechts in der beigelegten Aufnahme (Tafel). Es ziehen sich anscheinend durch das ganze Spektrum 2 Bogensysteme, bei denen das Anwachsen der Wellenlängendifferenzen zweier benachbarter Linien ein wenig verschieden ist, so daß dieselben bei einem System schneller anwachsen, als bei dem anderen. So haben wir im Bezirk kürzerer Wellenlängen 2 Bogensysteme, die beim Fortschreiten zu längeren sich nähern, am bezeichneten Orte zusammenfallen, um wieder auseinander zu gehen. Es sind aber nicht zu verwechseln die Doppelbogen mit den vorkommenden Bogen nächster Ordnung (wie immer bei dem Echelon).

1) Vgl. die Tafel XXIX.

Die beschriebene Methode besitzt zwei Vorzüge, erstens der größten zugänglichen Dispersion und zweitens der Veranschaulichung der Gesetzmäßigkeiten. Die Lichtstärke ist auch nicht gering, da die Exposition (panchromatische Platten von Wratten and Wainwright weniger empfindlich im Grünen) 20 Min. gegen 3,5 bei Aufnahmen des *Fe*-Bogens beträgt. Die Verfolgung der Gesetzmäßigkeiten im Bereich zwischen zwei benachbarten Bogen erfordert aber große Aufmerksamkeit, zuweilen auch Messungen, was hauptsächlich durch die Unveränderlichkeit der Echelonperiode bedingt wird. Die Benutzung eines Fabry-Perot-Interferometers statt des Echelons würde es ermöglichen, durch langsame und allmähliche Periodenänderung einen am Bandenkopfe aufgegriffenen Bogen durch alle Linien der ganzen Bande bis ans Ende derselben zu führen und zu verfolgen. Auf diese Weise gedenken wir eine systematische Untersuchung der Absorptionsspektren durchzuführen.

Die Zweckmäßigkeit solcher Untersuchungen wenigstens bei typischen Absorptionsbanden-, spektren — *J* und *Br* einerseits, *Na* andererseits —, ist kaum zu bezweifeln. Da diese Spektren aber ungeheuer linienreich sind, einige Zehntausende nach Woodscher sowie unserer Schätzung, so muß eine rasche Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden. Nach der Woodschen Untersuchung[1]) über die Fluoreszenz des *J*-Dampfes wäre es wesentlich zu wissen, ob die 7 Absorptionslinien, die im Bereich der verbreiterten grünen *Hg*-Linie liegen, zu einer und derselben, oder verschiedenen Banden gehören. Leider liegen diese 7 Linien beinah im Kopfe einer Bande weit von den gut ausgebildeten Bogen, so daß sich hier auf den ersten Blick nichts sagen läßt. Messungen wurden noch nicht angestellt. Ebenfalls müßte sich die Frage des Zusammenfallens von *J*- und *Br*-Linien leicht lösen lassen; denn unterscheiden sich die dem *J* und *Br* zugehörigen a nur um ein geringes, so können in den Spektren Stellen vorkommen, in denen die *J*- und *Br*-Bogen zusammenfallen.

Alle einzeln stehenden Linien, wie schon Füchtbauer[2]) hervorgehoben hat, sind sehr fein, so daß man denken könnte, sie seien unter gegebenen Umständen nur dank dem Dopplerprinzip wahrnehmbar. Wäre ihre Breite bloß durch die Strahlung bestimmt, so würde auch das Auflösungsvermögen des Echelons zur Hervorhebung der dunklen Linien auf hellem Grunde nicht genügen.

Unzweifelhaft läßt sich die beschriebene Methode auch auf Emissionsspektren anwenden; auch hier wird bei dem Echelon die Abhängigkeit des Beobachters von der Periode des Echelons sich fühlbar machen. Im *J*-Spektrum fallen a und β stellenweise zusammen, bei den blauen und grünen Emissionsbanden, die im Bogenspektrum immer auftreten, findet so ein Zusammenfallen nicht statt. Deshalb ist auch hier die Gesetzmäßigkeit sehr schwach (obwohl noch merklich) ausgeprägt, ganz wie auf der von Wood beschriebenen Platte; es würde mithin auch hier die Anwendung des Fabry-Perot-Interferometers von Nutzen sein.

Es lassen sich nach den zu untersuchenden Spektren bedeutende Änderungen der Methode vornehmen. Eine derselben besteht in der Anwendung der Hakenmethode. Wesentlich ist in der Methode nur das Vorhandensein einer Periodizität, wie sie bei vielen Interferenzvorrichtungen auftritt, die mit der veränderlichen Periodizität des zu untersuchenden Spektrums verglichen werden muß. Beispielsweise sollen die im Spektrum liegenden Schnittpunkte geneigter Interferenzstreifen, die man auf verschiedensten Wegen erhalten kann, mit den vertikalen Spektrallinien sich zu regelmäßigen Bogen verbinden lassen. So ungefähr verhält es sich mit den nach der Hakenmethode erhaltenen *Br*-Bogen. Welche Methoden sich von Nutzen erweisen werden, müssen weitere Versuche zeigen.

Es wäre leicht, die mathematischen Gleichungen der Bogen aufzustellen, doch ist es zweifelhaft, daß dies etwas Nutzbares bringen könne.

Im Originalnegativ sind oben und unten *Fe*-Linien zum Zweck angenäherter Wellenlängenbestimmung der Absorptionslinien aufgenommen, nachdem der Spalt bis zu 0,015 mm verschmälert wurde. Zur genauen Wellenlängenmessung ist das Echelon bekanntlich unanwendbar, da man die Dispersion des Glases, aus dem es angefertigt worden ist, nicht mit genügender Genauigkeit feststellen kann. Will man aber die Wellenlängendifferenzen genau haben, so ist es im unseren Fall am einfachsten, folgendermaßen zu verfahren.

Es sei das Echelon so aufgestellt, daß die aus dem Kollimator austretenden parallelen Strahlen es unter dem Winkel θ treffen, ferner bezeichne ψ die Richtungsänderung der von ihrer ursprünglichen Richtung durch das Echelon abgebeugten Strahlen, μ den Brechungsindex, b und a die Dicke bzw. Breite der Stufen, m die Ordnung des Spektrums; dann gilt nach Fürst Galitzin:

$$\psi = \frac{b\,(\sqrt{\mu^2 - \sin^2\theta} - \cos\theta) - m\lambda}{a\cos\theta + b\sin\theta}.$$

Bei dem Winkel ψ hat eine Linie λ ein

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **24**, 673, 1912.
2) Ch. Füchtbauer, diese Zeitschr. **12**, 722, 1911.

Maximum $m$ter Ordnung. Ist $\Delta\psi$ der Winkelabstand zweier Linien ein und derselben Wellenlänge λ, deren Ordnungen sich um 1 unterscheiden, so ist

$$\Delta\psi = \frac{\lambda}{a\cos\theta + b\sin\theta}.$$

Um die Wellenlängendifferenz $d\lambda$ zweier Linien ein und derselben Ordnung zu bestimmen, muß noch ihr Winkelabstand $d\psi$ bekannt sein, und wir haben:

$$d\lambda = \frac{a\cos\theta + b\sin\theta}{b\dfrac{d\mu}{d\lambda}\dfrac{\mu}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2\theta}} - m} d\psi = \frac{\lambda}{b\dfrac{d\mu}{d\lambda}\dfrac{\mu}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2\theta}} - m}\frac{d\psi}{\Delta\psi}.$$

Überhaupt kann man mit genügender Annäherung $\theta = 0$ und $m = \dfrac{\mu - 1}{\lambda} b$ setzen, dann erhalten wir die gewöhnliche angenäherte Formel

$$d\lambda = \frac{\lambda^2}{b\left[\lambda\dfrac{d\mu}{d\lambda} - (\mu - 1)\right]}\frac{d\psi}{\Delta\psi}.$$

Hier müssen b, μ und $\dfrac{d\mu}{d\lambda}$ bestimmt werden, b mit dem Kathetometer, μ und $\dfrac{d\mu}{d\lambda}$ mit Hilfe eines Prismas, welches aus demselben Glasblock geschnitten ist, das zur Anfertigung des Echelons verwandt wurde. Unsere Aufnahmen gestatten uns den Faktor bei $\dfrac{d\psi}{\Delta\psi}$ der genauen Formel mit genügender Genauigkeit (dieselbe braucht 0,1 Proz. nicht zu überschreiten) ohne weiteres sofort zu ermitteln. In der Tat, messen wir unter Zugrundelegung des Fe-Spektrums in horizontaler Richtung, also bei $\psi = \text{const.}$ die Wellenlängendifferenz $\delta_i\lambda$ der dunklen Linien der Ordnungen m und $m - i$, und wenden die aus der genauen Formel sich ergebende Beziehung

$$\left[b\frac{d\mu}{d\lambda}\frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2\theta}} - m\right]\delta_i\lambda = -i(\lambda + \delta_i\lambda)$$

an, so ist der gesuchte Faktor leicht zu ermitteln, da λ, i und $\delta_i\lambda$ bekannt sind. Mißt man die Differenzen bis auf 0,02 Å genau, so muß $\delta_i\lambda$ ungefähr 20 Å sein. Die Ersetzung von $\dfrac{(u_i - \mu)}{\delta_i\lambda}$ in der letzten Formel durch $\dfrac{d\mu}{d\lambda}$ kann keinen Anlaß zu einem merklichen Fehler geben, wovon man sich leicht an Hand der Dispersionskurven von Janicki[1]) überzeugen kann. Da das Echelon gewöhnlich fast im Minimum der Ablenkung steht, so kann man θ und m, die sich für eine bestimmte Wellenlänge überhaupt wenig ändern, als konstant betrachten und das Echelon ein für allemal für alle Wellenlängen eichen. Dann aber ist es bequemer, das Echelon mit seinem Spalt vertikal aufzustellen, und das Beugungsbild auf den vertikalen schmalen Spektrographenspalt zu entwerfen. Wie schon erwähnt, entsteht dabei eine Reihe vertikaler feiner Linien. Genau so wie oben wird der Faktor bei $\dfrac{d\psi}{\Delta\psi}$ bestimmt, nur benutzt man jetzt statt der dunklen geneigten Linien die hellen vertikalen, wodurch die Messungen bedeutend genauer ausfallen. Diese Methode scheint genauer als die gewöhnliche zu sein.

(Eingegangen 11. Juni 1913.)

1) L. Janicki, Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906.

Über die Beschaffenheit der Maxima bei der Interferenz der X-Strahlen.

Von G. Wulff und N. Uspenski.

(Mit Tafel XXX.)

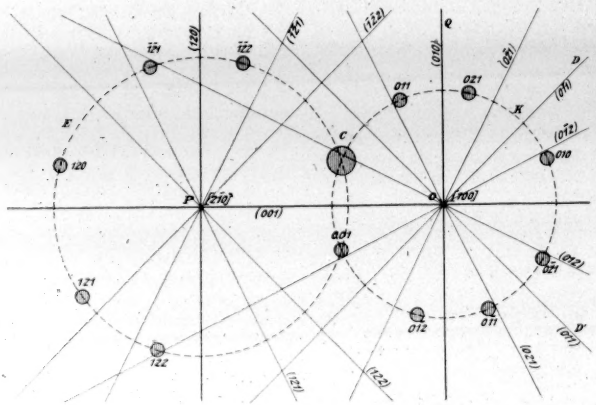
Wenn man ein enges Bündel X-Strahlen durch ein Spaltplättchen von Steinsalz durchläßt und die dabei entstandene Interferenzfigur photographiert, so beobachtet man öfters, daß die photographierten Interferenzmaxima eine gewisse Struktur besitzen, daß sie gestreift sind. Man wollte in dieser Streifung die Beugungsspektra verschiedener Ordnungen erkennen und daraus die Wellenlänge bestimmen. Die in solcher Weise bestimmte Wellenlänge war um eine Ordnungszahl kleiner, als sie zuerst von M. Laue bestimmt worden ist[1]).

Es schien uns deshalb nicht ohne Bedeutung, die Beschaffenheit der Interferenzmaxima beim Steinsalz näher zu untersuchen.

Unsere experimentelle Einrichtung war insofern von derjenigen der Herren Friedrich und Knipping verschieden, als wir ein Theodolitgoniometer benutzten und statt eines Kathetometers ein einfaches Fernrohr aufgestellt hatten, dessen optische Achse senkrecht zu den beiden Achsen des Goniometers gerichtet wurde und durch den Durchschnittspunkt derselben ging. Das Theodolitgoniometer (System Czapski) erlaubte uns, der Kristallplatte eine voraus bestimmte Orientierung zu dem primären Strahle zu erteilen.

Ein ca. 1 mm dickes Spaltplättchen von

1) E. Hupka und W. Steinhaus, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 162—166, 1913.


E
C
P
O
K
D
D'
(001)
(100)
(010)
(120)
(210)
(011)
(021)
(012)
(122)
(121)
(111)
(101)
(211)
(221)
(231)
(201)
(212)
(202)
(102)
(112)
(122)
(132)
(232)
(222

beiden Aufnahmen die umgekehrte. Auf der Aufnahme 1 sind die rechten Streifen die hellsten, auf der Aufnahme 2 sind das die linken. Auf jedem Photogramm haben wir mehrere (auf dem Photogramm 1 drei, auf dem Photogramm 2 zwei) Systeme von streifenförmigen Maxima, die auf mehrfachen Kurven K und E der Fig. 1 liegen, so daß man auf jedem Photogramm mehr als einen Punkt O und ebensoviel Punkte P bestimmen kann. Jedes Photogramm besteht aus mehreren, gegeneinander verschobenen Einzelbildern. Da das Spaltplättchen des Steinsalzes eine Symmetrieachse vierter Ordnung besitzt, so kann die Umdrehung des Plättchens um 90^0 in seiner Ebene keine Änderung der Beschaffenheit der Interferenzmaxima hervorrufen, das Photogramm 3 aber widerspricht diesem Schlusse: trotzdem dieses Photogramm mit derselben Platte erhalten wurde, wie das Photogramm 1 und Photogramm 2, nur daß die Platte um 90^0 gedreht war, zeigt es eine andere Beschaffenheit der Maxima.

Diese Tatsache hat eine sehr einfache Erklärung. Jeder, der sich mit der Kristallwinkelmessung beschäftigte, weiß, daß die Kristallflächen selten vollkommen eben sind. Wenn man den Kollimator des Goniometers mit einer punktförmigen Öffnung versieht und die an einem Spaltplättchen von Steinsalz reflektierten Strahlen photographiert, so bekommt man die dem Photogramm 6 ähnliche Figur, die auf die facettartig unebene Struktur der reflektierenden Fläche hinweist. Das Spaltplättchen erweist sich aus vielen Kristallindividuen zusammengesetzt, die gegeneinander um einen nicht zu vernachlässigenden Winkel geneigt sind. Um den Winkelbetrag des Abstands der Lichtflecken auf dem Photogramm 6 zu geben, haben wir das Bild der punktförmigen Öffnung des Kollimators photographiert, das von einer planparallelen Glasplatte entworfen wurde, und zwar bei zwei um 1^0 verschiedenen Stellungen der Platte. Das Photogramm 7 reproduziert das dabei erhaltene Bild. Der Abstand der Flecken beträgt also 2^0. Diese Inhomogenität des Kristalls, oder, besser gesagt, diese Zusammensetzung desselben aus den einzelnen, einander nicht parallelen Individuen wird auch durch die X-Strahlen bei der Reflexion derselben auf den inneren Netzebenen des Kristalls enthüllt. Jedes Elementarindividuum ruft sein eigenes Interferenzbild hervor, und wenn der primäre Strahl mehrere solche Individuen trifft, so müssen die Interferenzmaxima gestreift erscheinen. Diese Streifung kann also sehr mannigfaltig sein, je nach der Zahl, je nach der Größe und je nach der gegenseitigen Neigung der getroffenen Individuen. Bei dieser Verschiedenheit der Streifung soll aber ein Gesetz erhalten werden: Die einzelnen Streifen liegen auf den Ellipsen, die einen gemeinsamen Scheitelpunkt auf dem primären Strahle haben.

Um dem Gesagten einen sozusagen modellartigen Nachweis zu geben, wurde ein Spaltplättchen aus Steinsalz ausgeschlagen, das einen wohlausgesprochenen Knick zeigte und mit diesem Plättchen wurden zwei Photogramme 4 und 5 gemacht. Das Photogramm 4 entspricht dem homogeneren Teile des Plättchens, um aber das Photogramm 5 zu erhalten, wurde der primäre Strahl durch die Grenze zweier Teile durchgelassen. Die Ellipsen wurden dabei so stark zerstreut, daß die einander entsprechenden Maxima nicht mehr zu den Bestandteilen eines und desselben Maximums zugezählt werden konnten, was man im Falle der gestreiften Maxima getan haben würde.

Alles oben Gesagte führt uns zu den folgenden Schlüssen: 1. Die Streifen eines Interferenzmaximums sind nur die durch die Inhomogenität des Kristalls hervorgerufenen Teile eines und desselben Reflexes. 2. Die einzelnen Streifen können nicht als Spektrallinien oder Interferenzspektra verschiedener Ordnungen angesehen werden, und können nur als Interferenzmaxima von der Ordnung Null angenommen werden. 3. Die Messungen des Abstands zwischen den einzelnen Streifen können nicht zu der Bestimmung der Wellenlänge benutzt werden. 4. Die zuerst von M. Laue angegebene Ordnungsgröße der Wellenlänge der X-Strahlen bleibt bis jetzt die zuverlässigste.

Moskau, Physikalisches Institut der Handelshochschule.

(Eingegangen 9. Juni 1913.)

Über die Interferenz der Röntgenstrahlen.

Von G. Wulff und N. Uspenski.

Es wurde früher von einem von uns gezeigt, daß die durch den primären Röntgenstrahl in einem Kristall erzeugten Interferenzmaxima Nullmaxima sind, daß sie also als auf den Netzebenen des Kristalls reflektierte Strahlen angesehen werden können, und daß jedes Nullmaximum eine harmonische Reihe von Wellen enthalten kann, deren halbe Grundwelle gleich der Projektion der Schichtendicke des Raumgitters nach dieser Netzebene auf die Richtung des primären Strahls ist[1]). Wenn wir die Wellenlänge, die Schichtendicke und die Ergänzung zu $\frac{\pi}{2}$ des Einfalls-

1) G. Wulff, diese Zeitschr. **14**, 217—220, 1913.

winkels des primären Strahls auf die Netzebene der Reihe nach durch λ, A und θ bezeichnen, so können wir die obige Behauptung in die Formel

$$\lambda = \frac{2A\sin\theta}{m} \qquad (1)$$

fassen, wo m eine ganze Zahl ist. Diese Formel wurde zwar für das kubische Kristallsystem abgeleitet, doch ist sie für alle Kristallsysteme gültig, da sie keine Größen enthält, die von der Form des Elementarparallelepipeds des Raumgitters abhängen. M. Laue hat in der Tat dieselbe Formel direkt aus den allgemeinen Gleichungen abgeleitet[1]).

Es haben also die den Kristall verlassenden Maxima eine sehr einfache Struktur, und es wäre sehr interessant, nachzusehen, wie sie sich gegen einen zweiten Kristall verhalten würden. Wir haben zu diesem Zwecke den folgenden Versuch ausgeführt.

Bei einer bestimmten Orientierung eines Steinsalzplättchens gegen den primären Strahl bekommen wir das Interferenzbild, das auf der zu unserem vorhergehenden Aufsatze beigegebenen Tafel XXX abgebildet wurde[2]). Wir möchten hier hervorheben, daß bei der gewählten Neigung der Kristallplatte zum primären Strahl der Einfallswinkel desselben sowohl auf die Würfelfläche als auf die Rhombendodekaederfläche (Diagonalebene des Würfels) genau gleich 85° war. Die schärfsten Maxima entsprachen eben diesen Flächen. Wir haben auf die Stelle der photographischen Platte eine ebenso große, etwa $1^1/_2$ mm dicke Bleiplatte gestellt mit zwei Öffnungen, durch die die beiden schärfsten Maxima durchgehen konnten. Die Öffnungen haben wir mit zwei Steinsalzspaltungsplättchen so bedeckt, daß eine ihrer Würfelkanten vertikal stand und die andere in der Ebene der Bleiplatte lag. Auf den Netzebenen dieser Kristallplättchen sollten die beiden durchgelassenen Maxima — wir mögen sie Würfel- und Diagonalmaximum nennen — nochmals reflektiert werden. Die Fig. 1 soll den Gang der Strahlen für eine Öffnung darstellen. OP ist der horizontal gerichtete, primäre Strahl, der im Hauptkristall K auf der Netzebene W unter dem Winkel θ reflektiert wird und den sekundären Strahl Cw erzeugt. Der letztere passiert die Öffnung in der vertikal gestellten, auf OP senkrechten Bleiplatte Bl und, nachdem er von der Netzebene W' des zweiten Kristalls unter dem Winkel 2θ reflektiert wird, trifft er in w' die der Bleiplatte parallele photographische Platte Ph. Alle Netzebenen, die durch die einer Würfelkante parallele

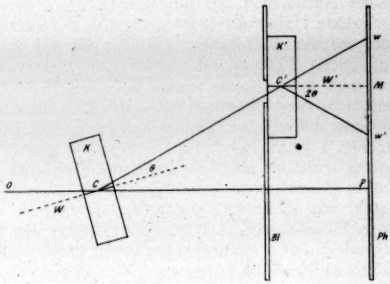


Fig. 1.

Gerade $C'M$ gehen, erzeugen die reflektierten Strahlen, die auf der Mantelfläche des Kreiskegels $wC'w'$ liegen. Die photographische Platte soll eine Reihe schwarzer Punkte zeigen, die auf einem Kreise mit dem Mittelpunkte in M und mit dem Halbmesser $Mw = Mw'$ liegen sollen. Für die beiden Öffnungen ist der Gang der Strahlen derselbe, nur waren die Einfallsebenen der beiden durch sie gehenden Strahlen gegeneinander um 135° geneigt. Die Einfallsebene des Würfelmaximums war einer Würfelebene des Kristalls K' parallel, diejenige des Diagonalmaximums einer Diagonalebene. In unserem Falle betrug der Winkel θ 5°. Nach einer etwa dreistündigen Exposition wurde die Platte entwickelt und zeigte: 1. die sehr scharfen Eindrücke der beiden direkt durch die Öffnungen durchgelassenen Maxima, 2. den sehr schwachen Eindruck des durch die Bleiplatte durchgegangenen primären Strahls und 3. die sehr ausgeprägten Eindrücke des auf den Diagonalebenen des Kristalls K' reflektierten Würfelmaximums. Das Würfelmaximum hat sich auf der Würfelebene nicht reflektiert und das Dodekaedermaximum wurde überhaupt nicht reflektiert.

Wir werden nachsehen, wie dieses Resultat sich mit der Formel (1) verträgt. Es sei k (Fig. 2)

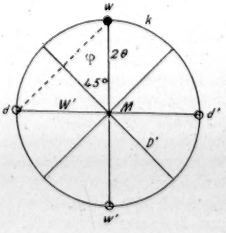


Fig. 2.

1) Diese Zeitschr. 14, 421—423, 1913.
2) Diese Zeitschr. 14, 783—785, 1913.

der Kreis auf der photographischen Platte, auf dem von dem Würfelmaximum w erzeugte Maxima liegen sollen. Auf der Würfelebene W' reflektiert, gibt w das Maximum w'. Für die Länge der Grundwelle λ' in w' bekommen wir die Größe

$$\lambda' = 2a \sin 2\theta ,$$

wo a die Kante des Elementarwürfels des Raumgitters ist. Da θ genügend klein gewählt wurde, können wir schreiben

$$\lambda' = 4a \sin\theta .$$

Die Länge der Grundwelle im Maximum w ist aber

$$\lambda = 2a \sin\theta .$$

Wir bekommen also, daß die Grundwellenlänge in w', d. h. nach der Reflexion, doppelt so groß sein soll als die Grundwellenlänge in w vor der Reflexion, und das Maximum w' wird nicht erzeugt.

Für das Maximum d bzw. d'_1 bekommen wir folgende Bedingung. Hier ist die spiegelnde Netzebene die Diagonalfläche des Kristalls K', für die $\Delta = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ ist. Die Neigung φ (Fig. 2) des Würfelmaximums w zu dieser Ebene ist mit genügender Annäherung bestimmt durch die Formel

$$\sin\varphi = \sqrt{2}\sin\theta .$$

Die Länge λ' der Grundwelle im Maximum d ergibt sich gleich

$$\lambda' = 2 \cdot \frac{a}{2}\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}\sin\theta = 2a\sin\theta .$$

Sie ist also dem λ gleich, die reflektierten und die einfallenden Wellen haben dieselbe Länge und die Reflexion kommt zustande.

Um dieselben Betrachtungen auf das Diagonalmaximum anzuwenden, muß man in der Fig. 2 die Ebene W' als Diagonalebene (Rhombendodekaederebene) und die Ebene D' als Würfelebene des zweiten Kristalls ansehen, wenn man w für das Diagonalmaximum annimmt. Die Länge der Grundwelle λ des ursprünglichen Diagonalmaximums wird gegeben durch

$$\lambda = a\sqrt{2}\sin\theta .$$

Für die Wellenlänge λ' sowohl in w' als in d bekommen wir

$$\lambda' = 2a\sqrt{2}\sin\theta ,$$

was zur doppelten Länge der reflektierten Welle führt, und die Reflexion kommt nicht zustande.

Die doppelten Wellenlängen λ' können zwar durch die Annahme $m = 2$ den einfallenden Wellen gleich gemacht werden, das aber entspricht keinem reellen Resultat. Das zeigt, daß die Wellenlängen, für die $m > 1$ ist, entweder nicht existieren oder zu schwach für die von uns angewandte Expositionszeit sind.

Bei unseren Versuchen wurde noch eine neue Erscheinung festgestellt. Nachdem H. Uspenski eine viel längere (etwa fünffache) Zeit exponiert hat, als es für die Erhaltung der auf der Tafel unseres vorigen Aufsatzes[1]) reproduzierten Aufnahmen nötig war, bemerkte er auf der entwickelten Platte eine Schar schwacher, schleierförmiger Züge, die vom Zentralfleck ausgingen. Als wir die Erscheinung näher studiert hatten, erwies sich, daß der scharf begrenzte Zentralfleck von einem der Sonnenkorona ähnlichen Schein umgeben war, aus welchem verwaschene, strahlenförmige Verlängerungen, die an die Strahlen der Sonnenkorona erinnerten, durch und über die Nullmaxima zogen. Es handelt sich also um eine Zerstreuung der Strahlung in den Einfallsebenen des primären Strahls auf die verschiedenen Netzebenen des Kristalls. Leider ist diese Erscheinung so zart, daß die befriedigende Reproduktion der Klischees uns nicht gelungen ist. Es möge zuletzt noch auf die große Analogie hingewiesen werden, die zwischen dem Laueschen Phänomen und den der Lippmannschen Farbenphotographie zugrunde liegenden Interferenzerscheinungen existiert. Diese Analogie wird auch durch die Formel (1) ausgedrückt. Das Modell eines Kristalls könnte in dieser Beziehung durch eine nach drei Ebenen periodische Lippmannsche Platte vorgestellt werden.

1) l. c.

Moskau, Physikalisches Institut d. Handelshochschule, den 7. Juni 1913.

(Eingegangen 24. Juni 1913.)

Zur Demonstration der Polarisation der Röntgenstrahlen.

Von Ernst Wagner.

Die zuerst von G. C. Barkla[1]), dann von Haga[2]) nachgewiesene vollständige Polarisation der zerstreuten (sekundären) Röntgenstrahlen, die unter 90° gegen die primären Strahlen ausgestrahlt werden, steht bekanntlich in vollkommener Analogie zur vollständigen Polarisation des in trüben Medien unter gleichen Bedingungen zerstreuten Lichts. Während letztere üblicherweise mittels eines Nicols nachgewiesen wird, ist man bei Röntgenstrahlen gezwungen, die sekundär zerstreute polarisierte Strahlung sich

1) C. G. Barkla, Proc. Roy. Soc. **77**, 247, 1906.
2) H. Haga, Ann. d. Phys. **23**, 439, 1907.

von neuem zerstreuen zu lassen und an den Intensitätsunterschieden der tertiären Strahlung in einer Ebene senkrecht zum Sekundärstrahl die Polarisation des letzteren zu erweisen.

Die sehr geringe Intensität der tertiären Strahlen macht dies Barklasche Experiment zum Vorlesungsversuch untauglich. Um aber die schöne Methode demonstrieren zu können, habe ich den Barklaschen Versuch am Licht angestellt und konnte dank der Empfindlichkeit des Auges die Tertiärstrahlen unter Anwendung von Bogenlicht recht gut sichtbar machen.

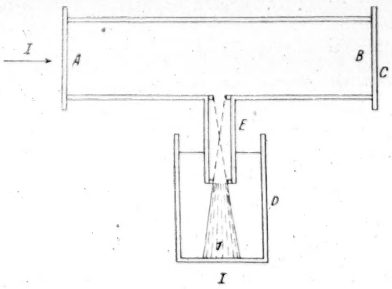


Fig. 1.

AB ist ein gewöhnliches Saccharimeterrohr von 3 cm Weite aus Messing mit dem Ansatzrohr E. Beide sind innen matt geschwärzt. Das Rohr wird ganz mit Wasser gefüllt, dem so viel alkoholische Myrrhentinktur zur optischen Trübung zugesetzt ist, daß eine möglichst intensive und dabei vollständig polarisierte zerstreute Strahlung auftritt. Das offene Ansatzrohr E wird senkrecht nach unten in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes Leyboldsches Glasgefäß D getaucht, so daß die Flüssigkeiten im Rohr und Gefäß D miteinander kommunizieren[1]).

1) Diese Anordnung scheint wesentlich, weil durch sie vermieden ist, daß das Licht Trennungsflächen zwischen Luft und Flüssigkeit passiert, wobei störende Reflexe auftreten.

Von links kommt in Richtung I das 2 cm schmale, parallel gerichtete, intensive Beleuchtungsbündel aus einer Bogenlampe durch das dortige Glasfenster, und trifft, bei C austretend, auf eine samtene Verschlußkappe. Ebenso ist das primäre Bogenlicht zwischen Bogenlampe und Eintrittsfenster sorgfältigst gegen den Außenraum abzuhalten. Das zerstreute sekundäre Licht dringt durch E in das Gefäß D, dessen Boden gleichfalls geschwärzt ist. Damit möglichst parallele Sekundärstrahlen nach D gelangen, ist im oberen und unteren Teil von E eine Blende von einigen Millimetern Öffnung eingesetzt.

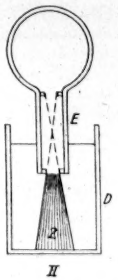


Fig. 2.

Die Intensitätsunterschiede der tertiären Strahlen waren bei unserem Versuch sehr deutlich zu beobachten, so daß der Lichtkegel 1 auf Schnitt I fast unsichtbar blieb, während der Kegel 2 auf Schnitt II im verdunkelten Raum für mehrere Beobachter relativ hell erschien. Um die beiden tertiären Lichtkegel gleichzeitig nebeneinander sichtbar zu machen, war ein vertikaler Spiegel unter 45° gegen die Rohrachse I neben D aufgestellt.

München, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 27. Juni 1913.)

BESPRECHUNGEN.

H. Bieri, Lehrbuch der Physik für Sekundarschulen, Bezirksschulen und Progymnasien. gr. 8. 148 S. mit 205 Fig. und einer Spektraltafel. Bern, A. Francke. 1911. M. 2.80

In den schweizer Sekundarschulen, für welche das Buch bestimmt ist, wird 2 Jahre lang in 2 Wochenstunden Physik unterrichtet; von diesen pflegt eine Anzahl auf praktische Betätigung verwandt zu werden. Um mit dieser Stundenzahl auszukommen, sind alle Abschnitte, bis auf Wärme und Elektrizität kurz behandelt, während besonders der Abschnitt über Elektrizität ziemlich weit geht (Radioaktivität, Elektrische Schwingungen, Gleich- Wechsel- und Dreiphasenstrom, Berner Kraftwerk usw.). In den einzelnen Nummern geht der Verf. möglichst von bekannten Tatsachen aus, erklärt diese und bestätigt die Erklärung durch den

Versuch. Die Darstellung ist bisweilen unklar, ja sogar falsch. So sind z. B. in dem Abschnitt über Änderung der Gravitationskonstanten Beobachtungen über den Fall angeführt; in dem Abschnitt „Wärme und Arbeit" wird die Regelation des Eises so behandelt, daß man den Eindruck gewinnt, als ob der Druck Arbeit leistet, die in Wärme umgesetzt, das Eis zum Schmelzen bringt; was über die Dampfturbinen gesagt wird, ist gänzlich unverständlich usw. Die Figuren, Federzeichnungen in Strichätzung reproduziert, sind meist anschaulich und verleihen dem Buch ein freundliches Aussehen. Fig. 98 ist sinnlos, die Reflexion der Lichtstrahlen in Fig. 111 falsch.

Charlottenburg. Fr. A. Willers.

H. Böttger, Physik. Zum Gebrauche bei physikalischen Vorlesungen in höheren Lehranstalten sowie zum Selbstunterricht. Vollständig in zwei Bänden. I. Band: Mechanik, Wärmelehre, Akustik. gr. 8. XIV u. 983 S. mit 843 Abbildungen und 2 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1912. M. 16.50

Das im Sinne des verstorbenen Direktors Dr. Schwalbe verfaßte Werk hält die Mitte zwischen den umfangreichen Lehrbüchern der Experimentalphysik und den gebräuchlichsten physikalischen Lehrbüchern; es ist in erster Linie für reifere Schüler höherer Lehranstalten, die ein besonderes Interesse für die Physik zeigen, bestimmt, dann aber auch für jüngere Studenten, denen es als Ratgeber während der ersten Zeit ihres akademischen Studiums dienen soll.

Irreführend wirkt der Titel des Buches. In Frankreich wird allerdings der Unterricht vorzugsweise in Vortragsform geboten, während der „préparateur" die dazugehörigen Experimente ausführt, in Deutschland werden dagegen an höheren Lehranstalten keine „physikalischen Vorlesungen" gehalten.

Die Mechanik teilt der Verfasser in die Phoronomie des Punktes (67 S.) und die Dynamik des Punktes (103 S.), die Mechanik starrer und fester Körper (140 S.), tropfbar flüssiger (87 S.) und gasförmiger Körper (79 S.), und die Wellenbewegung (44 S.). In der sich hierin anschließenden Wärmelehre (312 S.) werden behandelt die Thermometrie und Kalorimetrie, der Zusammenhang zwischen Temperatur, Volumen und Druck eines Körpers, der Übergang der Stoffe aus einem Aggregatzustand in den anderen, die Umwandlung chemischer Energie in Wärmeenergie, der Übergang der Wärme durch Leitung, sowie die Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit. Auf den letzten 126 Seiten wird die Akustik behandelt.

Der Verfasser hat die Anwendung der höheren Mathematik fast gänzlich vermieden, so daß die mathematischen Entwicklungen vielfach schwülstig erscheinen und einen relativ zu großen Raum einnehmen. Da an höheren Lehranstalten Infinitesimalrechnung behandelt wird, so hätte wohl ohne Schaden noch etwas ausgiebiger von infinitesimalen Formeln Gebrauch gemacht werden können.

Die Darstellung ist durchweg klar, die zahlreichen Figuren sind anschaulich und die Anzahl der Druckfehler ist gering. Das Werk enthält zahlreiche geschichtliche Hinweise und trägt auch den modernen, insbesondere den physikalisch-chemischen Forschungen Rechnung, so daß es nicht nur älteren Schülern und jüngeren Studenten, sondern auch Lehrern der Physik als bequemes und zuverlässiges Nachschlagebuch angelegentlich empfohlen werden kann. R. Lucas.

F. Poske, Unterstufe der Naturlehre (Physik nebst Astronomie und Chemie). Nach A. Höflers Naturlehre für die unteren Klassen der österreichischen Mittelschulen für die höheren Lehranstalten des Deutschen Reiches bearbeitet. Ausgabe A. 4. verbesserte Auflage. gr. 8. X u. 264 S. mit 325 Abbildungen, 1 Sterntafel und einem Anhang von 123 Denkaufgaben. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1912. Geb. M. 2.80

Die hier vorliegende 4. Auflage der „Unterstufe" steht mit der an dieser Stelle (diese Zeitschr. 13, 256, 1912) bereits besprochenen „Oberstufe der Naturlehre" im engsten Zusammenhang, sie ist gegen die vorhergehende nur unbedeutend vermehrt, textlich jedoch mehrfach verbessert worden.

Verbesserungsbedürftig erscheint dem Referenten der Abschnitt „Chemische Erscheinungen", insbesondere hält es Referent für zweckmäßiger, in einer „Unterstufe" die zahlreichen theoretischen Erörterungen zu kürzen und dafür der zu kurz bemessenen Chemie der Metalle einen größeren Raum zu gewähren.

R. Lucas.

F. Hoppe, Sammlung elektrotechnischer Lehrhefte. Heft 5. Prinzip u. Wirkungsweise der Wattmeter und Elektrizitätszähler für Gleich- und Wechselstrom, bearbeitet v. A. Königswerther. V u. 71 S. m. 84 Fig. 1912. Preis geb. M. 3.30. Heft 10. Übungsaufgaben aus der Gleich- und Wechselstromtechnik bearbeitet v. F. Hoppe. V u. 237 S. m. 158 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1912. Geb. M. 7.60.

Mit den vorliegenden beiden Bändchen ist das aus 10 Heften bestehende und in erster Linie für die Studierenden an technischen Fachschulen bestimmte Sammelwerk zum Abschluß gelangt.

Im Heft 5 wird eine Übersicht über die Einrichtung und die Wirkungsweise der hauptsächlichsten Meßinstrumente zur Bestimmung der elektrischen Leistung und Arbeit gegeben. Die theoretischen Erörterungen beschränken sich auf die Entwicklung der grundlegenden Beziehungen, die für das Verständnis der Wirkungsweise der Apparate erforderlich sind. Die Darstellung berücksichtigt alle Ausführungsformen von praktischer Bedeutung; sie werden durch eine Reihe recht guter Abbildungen veranschaulicht.

Das 10. Heft stellt eine reichhaltige Sammlung von Berechnungsbeispielen aus den Hauptgebieten der praktischen Elektrotechnik dar. Hierbei konnten natürlich nur solche Aufgaben in Frage kommen, die sich mit einfachen Mitteln lösen lassen. Die Beispiele sind mit Geschick zusammengestellt; die überwiegende Mehrzahl betrifft Aufgaben, wie sie im Laboratoriumsbetriebe oder im praktischen Leben täglich vorkommen können. Man kann wohl sagen, daß ein angehender Elektrotechniker, der alle diese Berechnungsbeispiele gründlich durchgearbeitet und verstanden hat, wohlgerüstet in das Berufsleben eintritt. K. W. Wagner.

H. Zipp, Grundzüge der Elektrotechnik. I. Teil. 8. VII u. 143 S. m. 123 Fig. Leipzig, S. Hirzel. 1912. Preis geb. M. 6.—

Das Buch bildet den 10. Band der von dem Direktor des Polytechnikums in Cöthen herausgegebenen Sammlung von „Kollegienheften". Diese Hefte enthalten das Wichtigste aus dem gleichnamigen Kolleg und sind als Hilfsmittel bei der Durcharbeitung des gehörten Vortrages gedacht. Zur Aufnahme handschriftlicher Ergänzungen, Skizzen und erläuternden Bemerkungen sind Blätter aus Skizzenpapier bestimmt, die, mit den gedruckten Seiten abwechselnd, beigebunden sind.

Das vorliegende Buch enthält die Grundgesetze und die Berechnung der elektrischen Strömung, ihre Anwendung zum Heizen, Kochen und zur Beleuchtung, sowie das Wichtigste über die chemischen Wirkungen des Stromes. Die Darstellung ist vollkommen elementar gehalten und geht auf die Theorie nur so weit ein, wie es für das Verständnis der praktischen Anwendungen unbedingt notwendig ist. Diesen Anwendungen dient ferner ein reiches Material von Zahlenangaben, z. T. in Tabellenform, so daß das Buch auch als Nachschlagewerk bei den einschlägigen praktischen Fragen benutzt werden kann. K. W. Wagner.

K. Hohage, Kurzer Leitfaden der Elektrotechnik für Schiffsingenieure und Betriebsingenieure industrieller Werke. 8. VIII u. 160 S. m. 110 Fig. Leipzig, S. Hirzel. 1912. Preis geb. M. 6.—

Dieses Büchlein verdankt seine Entstehung der Unterrichtstätigkeit des Herrn Verfassers an den Technischen Staatslehranstalten in Hamburg. Die Auswahl des Stoffes ist ebenso wie die Art der Darstellung der Vorbildung und dem Bedürfnisse des Leserkreises angepaßt, für den das Werkchen bestimmt ist. Folgende Gegenstände werden darin behandelt: 1. Die Grundbegriffe. 2. Die verschiedenen Wege zur Erzeugung einer elektromotorischen Kraft. 3. Die Gesetze der Stromverteilung. 4. Die Wirkungen des elektrischen Stromes; z. T. gleich mit ihren praktischen Anwendungen. 5. u. 6. Gleichstrommaschinen. 7. Aufstellung und Behandlung von Dynamos und Motoren. 8. Energieverteilung und Installation an Bord. 9. Wechselstrom. 10. Drahtlose Telegraphie.

Es wird, wie hieraus hervorgeht, auf engem Raume ein großes Pensum bewältigt. Die Darstellung ist einfach und lebendig und wird durch gut ausgeführte Abbildungen wirksam unterstützt.

K. W. Wagner.

G. Benischke, Die Grundgesetze der Wechselstromtechnik. (Heft 3 der Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von G. Benischke.) 2. Aufl. gr. 8. X u. 231 S. mit 189 Fig. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1912. Geh. 5 M., geb. 6 M.

Das vorliegende Buch bringt eine hauptsächlich auf die Bedürfnisse von Studierenden zugeschnittene Einführung in die Lehre vom Wechselstrom. Dieses ausgedehnte Gebiet enthält eine Fülle von interessanten und praktisch wichtigen Erscheinungen, von denen ein großer Teil in dem Buche besprochen wird. Nur die Ausgleichsvorgänge sind darin in einer stiefmütterlichen Weise behandelt, die ihrer praktischen Bedeutung nicht entspricht. Das Buch ist fließend und lebendig geschrieben, und es ist ihm anzumerken, daß die Lehrerfahrung des Herrn Verfassers ihm zugute gekommen ist. Seine Brauchbarkeit wird aber leider durch verschiedene Mängel beeinträchtigt. Die physikalischen Vorstellungen, mit denen darin gearbeitet wird, sind an manchen Stellen unklar oder unrichtig. So heißt es z. B. auf S. 109, daß die magnetischen Kraftlinien eines Leiters beim Zunehmen des Stromes aus dem Leiter gewissermaßen herauswachsen. Wie groß die Geschwindigkeit dieser hypothetischen Kraftlinienbewegung sein soll, verrät der Verfasser leider nicht. Auf S. 23 wird mit Nachdruck behauptet, daß man die Selbstinduktivität eines ungeschlossenen Stromleiters definieren könne. Die Betrachtungen über das Verhalten von Kondensatoren im Wechselstromkreise sind unklar und zum Teil irreführend; man vergleiche hierzu besonders die merkwürdigen Auseinandersetzungen in § 52. Die Angabe auf S. 132 unten, betreffend den Beginn des Wechselstromes beim Einschalten einer eisenlosen Spule ist falsch. Auf S. 17 ist eine Kurve des zeitlichen Leistungsverlaufes eines Sinusstromes gezeichnet, die unten scharfe Spitzen (!) enthält.

Dem Charakter eines Lehrbuches für Anfänger hätte es wohl besser entsprochen, wenn die besonders in Fußnoten häufig auftretenden (und größtenteils unberechtigten) polemischen Bemerkungen des Verfassers gegen andere Fachgenossen fortgeblieben wären. In der Mehrzahl der übrigen Literaturangaben zitiert der Verfasser sich selbst, wodurch beim Anfänger der Eindruck entstehen kann, als ob die Wechselstromtechnik im wesentlichen von Herrn Benischke herrührte; dieser Eindruck wird durch ein am Ende des Buches angehängtes Verzeichnis der „Arbeiten des Verfassers aus dem Gebiete der Wechselstromtechnik" noch verstärkt.

K. W. Wagner.

I. Herrmann, Elektrotechnik. Einführung in die Starkstromtechnik. III. Teil. Die Wechselstromtechnik. Kurze Beschreibung der Generatoren, Transformatoren, Motoren und Umformer für ein- und mehrphasigen Wechselstrom. (Sammlung Göschen Nr. 198). 3. Aufl. 153 S., 154 Fig. im Text und 16 Taf. m. 47 Abb. Berlin und Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1912. Geb. 0.90 M.

Daß dieses Büchlein es in verhältnismäßig kurzer Zeit zur dritten Auflage bringen konnte, zeugt wohl am besten für seine Brauchbarkeit. Es enthält in der Tat eine musterhaft klare und im besten Sinne populäre Darlegung der Bauart und der Wirkungsweise der verschiedenen Wechselstrommaschinen, in welcher alles Nebensächliche fortgelassen und dennoch überall das Wesentliche berücksichtigt wird. Die Darstellung wird durch eine große Anzahl guter Abbildungen unterstützt. Das Buch richtet sich in erster Linie an die Studierenden der Elektrotechnik, kann aber auch jedem Physiker empfohlen werden, der sich über die Einrichtung moderner Wechselstrommaschinen unterrichten möchte, aber weder Zeit noch Lust hat, sich durch umfangreiche elektrotechnische Spezialwerke hindurchzuarbeiten. K. W. Wagner.

Wilhelm Frommel, Radioaktivität. (Sammlung Göschen Nr. 317.) 2. Auflage. kl. 8. 115 S. mit 21 Figuren. Berlin und Leipzig, G. J. Göschen. 1911. Geb. M. —.90.

Ausgehend von den Strahlungserscheinungen bespricht der Verfasser im ersten Abschnitt des kleinen Bandes die Darstellung der radioaktiven Stoffe, ihre Eigenschaften, die radioaktive Strahlung und ihre Wirkung. Der zweite Abschnitt ist dann den Umwandlungsprodukten der radioaktiven Stoffe gewidmet und schließt mit der Erklärung dieser Umwandlung durch die Elektronentheorie. Das sehr lesbar geschriebene Bändchen gibt eine gute bis zu den neuesten Untersuchungen fortgeführte Darstellung dieses Gebietes und dürfte daher nicht nur dem Laien, sondern auch manchem Physiker, dessen Arbeitsgebiet nicht gerade die Radioaktivität ist, zur ersten Orientierung willkommen sein.

Charlottenburg. Fr. A. Willers.

S. Valentiner, Vectoranalysis. (Sammlung Göschen Nr. 354.) Zweite umgearb. Auflage. kl. 8. 156 S. m. 16 Fig. Berlin u. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1912. Preis in Leinen gebunden M. —.90.

Eine sehr kompendiöse Darstellung der Vektorrechnung und ihrer wichtigsten Anwendungen auf Statik, Bewegungen starrer Körper, Potentialtheorie, Hydrodynamik, Elektrizitätstheorie. Die letzten 25 Seiten des Buches bringen auch noch einiges über lineare Vektorfunktionen, Dyaden und Tensoren sowie über ihre Anwendung auf die unendlich kleinen Verrückungen eines Kontinuums. Alle Grundbegriffe werden klar und in engster Anlehnung an die Anschauung definiert. Etwa in der Art von Heaviside, Föppl-Abraham, Gans. Die meisten Anwendungen, die das Büchlein bringt, werden dem Leser unmittelbar durch das Büchlein selbst vollständig verständlich werden (z. B. die Anwendungen auf Potentialtheorie und Hydrodynamik). In einigen Fällen muß aber wohl vorausgesetzt werden, daß der Leser das betreffende Material schon von wo anders her kennt und er hier nur die Umschreibung auf Vektorform lernen soll. (Siehe z. B. die $2^1/_2$ Seiten über Maxwell-Lorentzsche Gleichungen.)

Man wird diesem Büchlein eine große Verbreitung vor allem unter den Studenten der ersten Jahrgänge wünschen. Auffälligerweise ist dieses Bändchen in gotischer Schrift gedruckt.

P. Ehrenfest.

G. Mahler, Physikalische Formelsammlung (Sammlung Göschen Nr. 136). 4. verbesserte Auflage. kl. 8. 208 S. mit 73 Figuren. Berlin und Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1912. Geb. M. —.90

Das Erscheinen der 4. Auflage spricht für die Beliebtheit des Werkchens, das sich durch kurze klare Erläuterungen vor den Definitionen auszeichnet, und als Repetitorium für Examina da, wo Physik Nebenfach ist, wohl empfohlen werden kann. Hingewiesen sei auch auf die übersichtliche Tabelle über die radioaktiven Umwandlungen. M. Reinganum.

A. Nippoldt, Erdmagnetismus, Erdstrom und Polarlicht (Sammlung Göschen Nr. 175). 2. verbesserte Auflage. kl. 8. 143 S. mit 9 Tafeln und 16 Figuren. Berlin und Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1912. Gebunden M. —.90

Der bekannte Erforscher der erdmagnetischen Variationen gibt eine fesselnde Darstellung der für jeden Physiker so interessanten Gebiete. Eine Literaturzusammenstellung zu Anfang erhöht noch den Wert des Werkchens, dessen Beliebtheit schon aus dem Erscheinen der zweiten Auflage hervorgeht.

M. Reinganum.

E. Buchwald, Einführung in die Kristalloptik. kl. 8. 124 S. mit 124 Abbildungen. (Sammlung Göschen Nr. 616.) Berlin, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1912. Gebund. M. —.90

Verfasser schildert in diesem knappen Rahmen sehr verständlich an der Hand der guten Textfiguren die Lichtbrechung einachsiger und zweiachsiger Kristalle, Zirkularpolarisation, Pleochroismus sowie den Einfluß von Wärme, Druck, Elektrizität und Magnetismus auf das optische Verhalten.

Vielleicht könnten in einer folgenden Auflage die wichtigsten kristalloptischen Instrumente abgebildet und etwas eingehender geschildert werden (Mikroskop, Totalreflektometer, Reflexionsgoniometer und Achsenwinkelapparat). Auch dürften die Gleichungen der optischen Bezugsflächen angeführt und die Definition von Gangunterschied (S. 46) und Phasendifferenz modifiziert werden. Buchwald (Assistent am Physikal. Institut in Breslau) hat mit vorliegendem kleinen Buch eine sehr erfreuliche Ergänzung zu manchem physikalischen Lehrbuch geschaffen, die ich durchaus empfehlen kann.

Johnsen.

Gerrit Bakker, Théorie de la couche capillaire plane des corps purs (Sammlung Scientia. Nr. 32). 93 S. Paris, Librairie Gauthier-Villars. 1911. Preis: 2 frcs.

Die klassischen Theorien der Kapillarität von Laplace, Young und Gauß beschreiben mit Hilfe weniger einfacher Prinzipien die Erscheinungen der Kapillarität, geben aber als sogenannte phänomenologische Theorien wenig Aufschluß über die Eigenschaften der Kapillarschicht selbst. Der holländische Verfasser hat sich seit einer Reihe von Jahren mit der Kinetik der Kapillarschicht befaßt und gibt eine wertvolle Zusammenfassung der auf diesem Wege zu erhaltenden Resultate. Von seinen Resultaten seien nur folgende erwähnt: Unter Zugrundelegung der Gleichung von van der Waals ist bei der reduzierten Temperatur 0,85 die Dicke der Kapillarschicht gleich der doppelten Laplaceschen Kapillaritätskonstanten, dividiert durch den Druck des gesättigten Dampfes. Ferner: Die Kapillarschicht besitzt nicht die Eigenschaften einer homogenen Phase, sondern der Druck ist größer senkrecht zur Oberfläche als parallel zu derselben. Einen wertvollen Überblick über die bisherigen Theorien bietet die historische Einleitung.

M. Reinganum.

E. Simonson, **Der Organismus als kalorische Maschine und der zweite Hauptsatz.** gr. 8. XIII u. 139 S. Charlottenburg, Paul Baumann. 1912. M. 5.—

Diese Arbeit versucht eine deduktive wissenschaftliche Betätigung der obengenannten Fragen.

P. Heiberg.

Berichtigung.

In der Mitteilung: „Über die Zustandsgleichung eines idealen einatomigen Gases nach der Quantentheorie" von W. H. Keesom lese man in Gl. (4) auf S. 668 v_m^3 statt v_m^2.

Tagesereignisse.

Aus dem nunmehr erschienenen ausführlichen Programm der **85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien (21.—28. Sept. 1913)** [1]) dürfte von allgemeinem Interesse sein: Es werden folgende Vorträge gehalten: In den beiden am 22. u. 26. September stattfindenden allgemeinen Sitzungen: H. v. Seeliger (München), Moderne Astronomie; F. Rinne (Leipzig), Mineralogische Charakteristik des kristallinen Zustands; E. v. Behring (Marburg), Diphtherieprophylaxe; E. Fischer (Freiburg i. B.), Das Problem der Rassenkreuzung beim Menschen; M. Neuburger (Wien), Gedenkrede auf Joh. Christ. Reil († 1813); O. Abel (Wien), Neuere Wege phylogenetischer Forschung; in der am 25. September stattfindenden Gesamtsitzung beider Hauptgruppen: K. v. Heß (München), Über Entwicklung von Lichtsinn und Farbensinn im Tierreich; O. Lummer (Breslau), Das Sehen; E. Doležal (Wien) und A. v. Hübl (Wien), Photogrammetrie; in der am 24. September stattfindenden Gesamtsitzung der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe: H. Wiener (Darmstadt), Wesen und Aufgabe der Mathematik; A. Steuer (Innsbruck), Ziele und Wege biologischer Mittelmeerforschung; ferner in der am 23. September von den Abteilungen 1 (Mathematik), 2 (Astronomie) und 3 (Physik) gemeinsam veranstalteten Sitzung: A. Einstein (Zürich), Zum Gravitationsproblem; W. v. Dyck (München), Über die Kepler-Manuskripte der Wiener Hofbibliothek; A. Korn (Charlottenburg), Zur Frage der internationalen Vereinheitlichung wichtiger Begriffe und Bezeichnungen in der Potentialtheorie und Elastizitätstheorie; und in der am 24. September von den Abteilungen 3 (Physik), 5 (Chemie) und 11a (Mineralogie) gemeinsam veranstalteten Sitzung: M. Laue (Zürich) und W. Friedrich (München), Interferenz der Röntgenstrahlen in Kristallen; G. Tammann (Göttingen), Über die Theorie des Polymorphismus; R. Zsigmondy (Göttingen), Über die Struktur der Gele; J. Stark (Aachen), Über die elektrische und die damit verbundene optische Änderung der chemischen Atome. Wegen der übrigen Vorträge müssen wir auf das ausführliche Programm verweisen, das zu beziehen ist von der Geschäftsstelle, Wien IX, Lazarettgasse 14 (Klinik Pirquet).

1) Vgl. auch Heft 11 dieser Zeitschr., S. 503.

Die diesjährige **Versammlung der British Association for the Advancement of Science findet vom 10. bis 17. September zu Birmingham** statt. Von dem vorläufigen Programm sei Folgendes mitgeteilt: In der Sektion A (Mathematik und Physik) soll eine Diskussion über Strahlung veranstaltet werden. Das Referat hält Jeans; H. A. Lorentz, E. Pringsheim, Love und Rutherford haben ihr Erscheinen zugesagt, auch M. Planck wird voraussichtlich anwesend sein. Von den Vorträgen sei erwähnt: Barkla, Über die Natur der Röntgenstrahlen. In der Sektion B (Chemie) ist eine Reihe von Vorträgen über Metallurgie angekündigt (von Cohen, Turner, Desch, Rosenhain, Holt u. a.). Ferner wird eine Diskussion über die radioaktiven Elemente und das periodische System veranstaltet, zu der Soddy das Referat übernommen hat. Außerdem werden außerhalb der Sektionen einige Vorträge für Laien gehalten, darunter: Soddy, Radioaktivität und Rosenhain, Die mikroskopische Struktur von Metallen.

Es wird beabsichtigt, vom **13. bis 20. September 1915 einen internationalen elektrotechnischen Kongreß in San Francisco** im Anschluß an die Weltausstellung unter den Auspizien des American Institute of Electrical Engineers abzuhalten. Nach dem vorläufigen Plan sollen 12 Sektionen gebildet werden. 1. Erzeugung, Übertragung, Verteilung. 2. Apparate. 3. Elektrische Bahnen und Fahrzeuge. 4. Elektrische Energie in Industrie und Haus. 5. Beleuchtung. 6. Schutzvorrichtungen. Überspannungen. 7. Elektrochemie und Elektrometallurgie. 8. Telegraphie und Telephonie. 9. Elektrische Messungen und Meßinstrumente. 10. Wirtschaftlichkeit von Zentralen und Systemen. 11. Elektrophysik. 12. Verschiedenes (Geschichtliches, Nomenklatur, Ingenieurausbildung).

In jeder Sektion sind Vorträge über den Stand oder den Fortschritt des betreffenden Gebietes erwünscht. Sekretariat: Dr. Edward B. Rosa, Bureau of Standards, Washington, D. C.

Preisausschreiben der Wissenschaftlichen Gesellschaft für Flugtechnik. Es wird die Aufgabe gestellt, einen aufzeichnenden Beschleunigungsmesser für Flugzeuge zu konstruieren, also ein Instrument zu schaffen, das die Schwankungen und Größtwerte der scheinbaren Schwerekomponente winkelrecht zu den Tragflächen aufzeichnet, und das somit imstande ist, über Größe und Häufigkeit derselben Erfahrungen zu sammeln.

Für die beste Lösung dieser Aufgabe wird ein erster Preis von 1500 M., ein zweiter Preis von 500 M. ausgesetzt.

Instrumente, die am Wettbewerb teilnehmen sollen, müssen bis zum 1. Juli 1914 plombiert und eingeschrieben bei der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V., Adlershof, eingegangen sein. Die Prüfungsgebühr beträgt M. 100, sie wird nach Abzug der Unkosten im Verhältnis der Zahl der eingelieferten Apparate rückvergütet. Die näheren Bedingungen des Preisausschreibens sind bei der Geschäftsstelle der W. G. f. F., Berlin W. 30, Nollendorfplatz 3, zu erfahren.

Personalien.

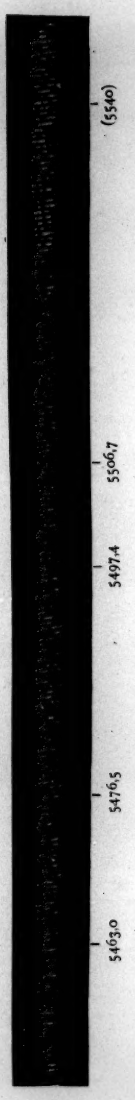
(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. Rudolf Vogel für Chemie, an der Technischen Hochschule Berlin Dr.-Ing. Reinhold Rüdenberg für Elektrotechnik, an der Universität Berlin Dr. Friedrich Reiche für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Wien Dr. Hugo Strache zum a. o. Professor für Beleuchtungsindustrie, der a. o. Professor an der Universität Freiburg i. B. Dr. Ernst Riesenfeld zum etatsmäßigen a. o. Professor für anorganische Chemie und Technologie an derselben Universität, der Privatdozent der Physik an der Universität Freiburg Dr. Wolfgang Gaede zum a. o. Professor ebenda.

Verliehen: Dem a. o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. William Küster Titel und Rang eines ordentlichen Professors derselben, dem Privatdozenten der Physik an der Universität Greifswald Dr. Julius Herweg der Titel Professor.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Hans Busch in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



A. Afanassieff und D. Roschdestwensky, Die Woodsche Methode zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten in Spektren.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

GUILFORD
COLLEGE
LIBRARY

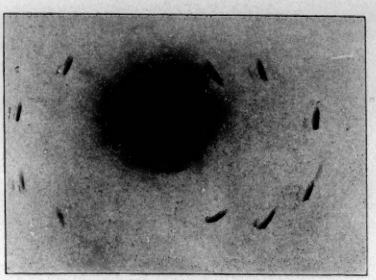


Fig. 1.

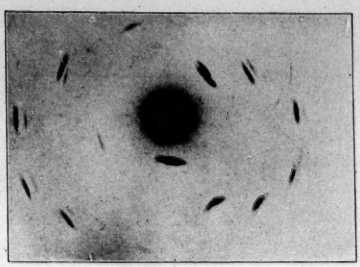


Fig. 2.

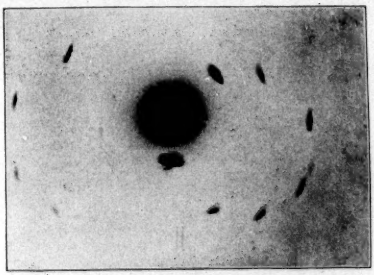


Fig. 3.

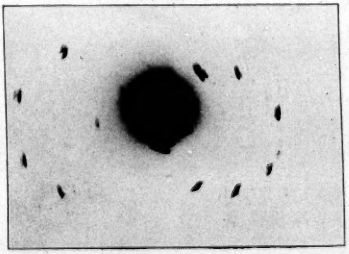


Fig. 4.

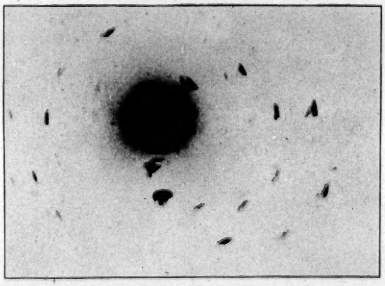


Fig. 5.

Fig. 6.

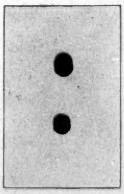


Fig. 7.